



HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

Pro gradu -tutkielma  
Geotieteiden ja maantieteen osasto  
Geologian ja geofysiikan maisteriohjelma  
Hydrogeologian ja ympäristögeologian opintosuunta

## MOLEKYYYLISEN VEDYN ALKUPERÄ KALLIOPERÄSSÄ

Joel Silvennoinen  
11/2020

Ohjaajat:

Riikka Kietäväinen (Geologian tutkimuskeskus)  
Kirsti Korkka-Niemi (Helsingin yliopisto)

HELSINGIN YLIOPISTO  
MATEMAATTIS-LUONNONTIETEELLINEN TIEDEKUNTA

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2)  
00014 Helsingin yliopisto



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Matemaattis-luonnontieteellinen		Koulutusohjelma / Utbildningsprogram – Degree programme Geotieteiden ja maantieteen osasto	
Tekijä/Författare – Author Joel Silvennoinen			
Työn nimi / Arbetets titel – Title Molekyyllisen vedyn alkuperä kallioperässä			
Opintosuunta / Studieinriktning – Study track Hydrogeologia ja ympäristögeologia			
Työn laji/Arbetets art – Level Pro gradu – tutkielma		Aika/Datum – Month and year 11/2020	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 78
<p>Tiivistelmä/Referat – Abstract</p> <p>Vetyä (<math>H_2</math>) on havaittu maailmanlaajuisesti suuria määriä syvällä kallioperän halkeamissa olevissa pohjavesissä. Sen alkuperä ja vuorovaikutusprosessit kallioperässä tunnetaan huonosti, mutta niiden selvittäminen on tärkeää mm. kallioperän hyödyntämiseen tähtääviin projekteihin, kuten ydinjätteen loppusijoitukseen liittyvien riskien tunnistamiseksi. Päämääränä oli tutkia <math>H_2</math> määrän ja fraktioitumiskertoimen <math>\alpha</math> (<math>H_2O-H_2</math>) mahdollista korrelaatiota ympäröivän kallioperän litologian kanssa. Lisäksi perehdyttiin tieteellisten julkaisujen kautta matalissa lämpötiloissa <math>H_2</math> tuottaviin prosesseihin tarkoituksena selvittää isotooppigeokemiallisin menetelmin, että voiko <math>\alpha</math> (<math>H_2O-H_2</math>) antaa vihjeitä <math>H_2</math> alkuperästä. Tutkimusaineistoon kuului aiemmin Suomessa kerättyä dataa <math>H_2</math> liittyen Porin, Pyhäsalmen, Juuan ja Outokummun syväkairareijästä, joiden litologioissa on vaihtelua. Myös kaasujen suhteelliset tilavuudet, veden stabiilit isotoopit, lämpödata, veden pH, kaasujen <math>H_2/He</math> -suhde olivat tarkastelussa. Osana tutkimusta kesällä 2019 suoritettiin uusi vesi- ja kaasunäytteenotto Porin Pinomäen kairareijästä letkuprofiilimenetelmällä ja suoritettiin samalla kenttämittauksia. Saadut vesi- ja kaasunäytteet analysointiin ionikromatografisilla ja spektrometrisillä menetelmillä. Tuloksiin sovellettiin mm. isotooppigeokemiallinen analyysi käyttäen <math>H_2O-H_2</math>-systeemiä geotermometrinä.</p> <p>Pinomäen kairareijän vesianalyysien tulokset vahvistivat aikaisemmat tutkimukset kahdesta selkeästi erilaisesta vesikerroksesta. <math>H_2</math> pitoisuus (0,4 %) erosi huomattavasti aiemmin mitatusta (28 %). <math>H_2</math> oli isotooppikoostumukseltaan hyvin köyhtynyttä <math>^2H</math> suhteen ja mitatut arvot -816...-848 ‰ VSMOW ovat alimpien maailmalla mitattujen joukossa. Tutkimuksen kairareikien <math>H_2</math> koostumukset osoittivat isotooppianalyysin perusteella tasapainottumista pohjaveden suhteen lähinnä Outokummussa. <math>\alpha</math> (<math>H_2O-H_2</math>) arvot vastasivat osittain <math>H_2</math> fraktioitumista sitä tuottavissa prosesseissa, mutta selkeää yhteyttä ei löytynyt ja toisaalta monet prosessit saattavat tuottaa samankaltaisia arvoja. <math>H_2O-H_2</math>-systeemi tasapainottuu verrattain nopeasti geologisella aikaskaalalla, jolloin mahdollinen informaatio <math>H_2</math> alkuperästä menetetään. Toisaalta koska kairareikien <math>H_2</math> ei ollut tasapainottunut, niin tutkimusaineiston kairareikien kallioperässä voi tulkita olevan mahdollisesti aktiivisia <math>H_2</math> tuottavia prosesseja. Suoraa korrelaatiota ei havaittu myöskään litologian ja <math>H_2</math> määrän tai <math>\alpha</math> (<math>H_2O-H_2</math>) kanssa, paitsi Juuassa, jossa litologia, <math>\alpha</math> (<math>H_2O-H_2</math>), veden pH ja <math>H_2/He</math> -suhde yhdistettynä korkeaan <math>H_2</math> pitoisuuteen (12,8 %) viittaisi vahvasti serpentinisatioon <math>H_2</math> lähteenä. Näytteenottoon syvistä ja kapeista kairareijästä sisältyy haasteita liittyen varsinkin alkuperäisten olosuhteiden säilyttämiseen ja kaasukontaminaation välttämiseen. Jatkotutkimuksia ajatellen voisi olla hyödyllistä lisänäytteenottojen lisäksi tutkia esim. reaktorikokeilla erilaisten <math>H_2</math> tuottavien prosessien vaikutuksia <math>H_2</math> isotooppifraktioitumiseen.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Vety, Geokemia, Syvä kallioperä, kalliopohjavesi, ydinjätteen loppusijoitus, serpentinisatio, radiolyysi, syvä biosfääri,			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited HELDA - Helsingin yliopiston digitaalinen arkisto			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information 17 kuvaa, 5 taulukkoa, 7 liitettä			



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Faculty of Science		Koulutusohjelma / Utbildningsprogram – Degree programme Master's Programme in Geology and Geophysics	
Tekijä/Författare – Author Joel Silvennoinen			
Työn nimi / Arbetets titel – Title The origin of molecular hydrogen in bedrock			
Opintosuunta / Studieriktning – Study track Hydrogeology and Environmental Geology			
Työn laji/Arbetets art – Level Master's Thesis		Aika/Datum – Month and year 11/2020	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 78
<p>Tiivistelmä/Referat – Abstract</p> <p>High amounts of H<sub>2</sub> have been observed worldwide in deep bedrock aquifers. Sources and interaction processes of H<sub>2</sub> within bedrock are poorly known so far, but recognizing those are important in order to identify risks related to various deep bedrock utilizing projects, such as repository of the nuclear waste. Aim of this study was to investigate if there is a correlation between H<sub>2</sub> or fractionation factor <math>\alpha</math> (H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>) and the lithology of the host rock. In addition, several proposed low temperature H<sub>2</sub> producing processes were reviewed via literature in order to investigate if <math>\alpha</math> (H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>) might help to identify the source of H<sub>2</sub>. In this study, H<sub>2</sub> isotope data collected in previous studies in Finland from Pori, Pyhäsalmi, Juuka and Outokumpu deep bore holes representing various lithologies were used. In addition to <math>\alpha</math> (H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>), other parameters such as relative gas volumes, isotopic composition of water, temperature data, water pH, H<sub>2</sub>/He ratio of gasses were summarized. As part of the study, in the summer of 2019 new sampling was conducted in the Pinomäki borehole, in Pori by using tube sampling method and also field measurements were applied. Samples were later analyzed with ion chromatographic and spectrometric methods. In the results, isotope geochemical analyses were applied by using H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub> system as a geothermometer.</p> <p>Results of the water analysis from Pori borehole were consistent with previous studies thus confirming two distinct water layers. Volume of H<sub>2</sub> (0,4 %) differed considerably when compared with the previous study (28 %). Results of the isotopic composition of the hydrogen gas revealed extremely low values from -816 to -848 ‰ relative VSMOW which are among the most depleted <math>\delta^2\text{H}</math>-H<sub>2</sub> values ever measured in the world. According to isotope analysis, in most of the boreholes in the study, except Outokumpu, H<sub>2</sub> is not in equilibrium with groundwater when compared to in situ temperatures. <math>\alpha</math> (H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>) values were partially in similar range as fractionation related to some specific hydrogen forming processes, but there wasn't a clear connection and values from different processes were overlapping each other. H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub> system re-equilibrates relatively fast in a geologic timescale, which means that the possible isotopic fingerprint of H<sub>2</sub> origin is lost. On the other hand, since H<sub>2</sub> was clearly in a disequilibrium state, it might indicate the presence of possible active H<sub>2</sub> forming processes. There wasn't any clear correlation with host rock lithology and H<sub>2</sub> concentration nor <math>\alpha</math> (H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>) either, except in Juuka, where lithology, <math>\alpha</math> (H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>), pH, and H<sub>2</sub>/He ratio summoned with high H<sub>2</sub> volume (12,8 %) strongly indicates serpentinization as origin of H<sub>2</sub>. There are many challenges in the sampling of deep and narrow bore holes, especially related to the intention of preserving original conditions and also preventing gas contamination. In addition to further H<sub>2</sub> sampling, recommendations for further studies include studying H<sub>2</sub> producing reactors to investigate <u>the effect of different H<sub>2</sub> forming process to the isotope fractionation of H<sub>2</sub></u>.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Hydrogen, Geochemistry, Deep bedrock, bedrock groundwater, Nuclear waste disposal, serpentinization, radiolysis, deep biosphere			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited HELDA - Digital repository of the university of Helsinki			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information 17 figures, 5 tables, 7 appendixes			

## SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	4
1.1. Tutkimuksen tausta ja tavoitteet .....	4
1.2. Prekambrisen kallioperän pohjavedet .....	7
1.3. Stabiilien isotooppien analyysi geokemiallisena menetelmänä .....	11
2. MOLEKYYLINEN VETY KALLIOPERÄSSÄ .....	13
2.1. Vedyn isotooppigeokemia ja sen esiintyminen prekambrisilla kilpialueilla .....	13
2.2. Vetyä tuottavat prosessit kallioperässä .....	15
2.2.1. Serpentinisaatio .....	15
2.2.2. Veden radiolyysi .....	17
2.2.3. Mekaaninen vedyn synty .....	18
2.2.4. Fermentaatio .....	20
3. TAUSTAMATERIAALI JA TUTKITTAVIEN ALUEIDEN GEOLOGIA .....	21
3.1. Aikaisempi data vedyn isotoopeista suomalaisista kairarei'istä .....	21
3.2. Kairareikien litologia ja vesien geokemia .....	23
3.2.1. Pori .....	23
3.2.2. Pyhäsalmi .....	25
3.2.3. Juuka .....	27
3.2.4. Outokumpu .....	29
4. TUTKIMUSMENETELMÄT .....	31
4.1. Vesi- ja kaasunäytteenotto .....	31
4.2. Vesianalyysit .....	35
4.2.1. Kenttämittaukset .....	35
4.2.2. Veden kemiallinen koostumus .....	35
4.2.3. Alkaliteetin titraus .....	36
4.2.4. Veden stabiilit isotoopit .....	37
4.3. Kaasuanalyysi .....	39
4.4. H <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> -systeemin käyttö geotermometrinä .....	40
5. PORIN PINOMÄEN KAIRAREIÄN NÄYTTEENOTON TULOKSET .....	41
5.1. Veden kemialliset ominaisuudet .....	41
5.1.1. Happamuus ja alkaliteetti .....	41
5.1.2. Sähköjohtavuus ja suolapitoisuus .....	42
5.1.3. Pääionit ja vesityyppi .....	43
5.2. Veden stabiilien isotooppien koostumus .....	46
5.3. Veteen liuenneet kaasut .....	47
5.3.1. Kaasujen koostumus .....	47

5.3.2. Vetykaasun isotooppikoostumus .....	48
6. TULOSTEN TARKASTELUA.....	49
6.1. Tulosten luotettavuus ja mahdolliset virhelähteet .....	49
6.2. Pinomäen kairareian veden geokemia .....	51
6.3. H <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> -systeemin tasapainon arviointia.....	54
6.4. Vedyn isotooppikoostumusten vertailua vetyä tuottaviin prosesseihin.....	57
6.5. Tulkintoja kairareikien veteen liunneen vedyn alkuperästä eri syntyprosessien näkökulmasta .....	60
7. JOHTOPÄÄTÖKSET .....	65
8. KIITOKSET .....	67
9. VIITELUETTELO.....	67
LIITTEET .....	73

## 1. JOHDANTO

### 1.1. Tutkimuksen tausta ja tavoitteet

Prekambristen kilpialueiden kallioperän rakovyöhykkeissä on havaittu esiintyvän maailmanlaajuisesti syviä pohjavesiä, joilla on monia erityispiirteitä, kuten suolapitoisuus, pitkät viipymäajat ja eristyneisyys muusta hydrologisesta kierrosta (Frape et al. 2003). Lisäksi vesistä on mitattu suuria pitoisuuksia erilaisia liuenneita kaasuja, mukaan lukien molekyylistä vetyä ( $H_2$ ) (Neal ja Stanger 1983; Smith 2002). Vedyn esiintymisen mittakaavaa ja siihen liittyviä vuorovaikutusprosesseja kallioperässä on varsinkin viime vuosina tutkittu enemmän, mutta ne tunnetaan silti huonosti. Tämän pro gradu -tutkielman päämääränä on keskittyä Suomen prekambriassa kallioperässä olevaan vetykaasuun ja siihen liittyviin geokemiallisiin vuorovaikutustekijöihin. Erityisesti tarkastelen vetykaasun pitoisuuksia ja sen isotooppikoostumusta ( $\delta^2H$ ). Lisäksi perehdyn tieteellisen kirjallisuuden kautta erilaisiin matalissa lämpötiloissa vetyä synnyttävien prosessien luonteisiin sekä niiden mittakaavaan kallioperässä.

Vetyä synnyttävien prosessien selvittäminen on tärkeää, jotta voidaan huomioida vedyn mahdolliset ei-toivotut vaikutukset syvän kallioperän hyödyntämiseen tähtäävien projektien kanssa. Tämän tutkielman tarkastelun näkökulmat liittyvät erityisesti Suomen päätökseen loppusijoittaa korkea-aktiivinen ydinjäte syvälle kallioperään. Lisäksi erilaiset muut kallioperän teolliseen hyödyntämiseen tähtäävät suunnitelmat, kuten mm. geotermisen energian tuotanto ja infrastruktuuriin liittyvät rakennusprojektit ovat viime vuosina lisänneet tarvetta kallioperän ja siellä vallitsevien olosuhteiden tutkimiseen. Vety itsessään myös tarjoaa ympäristöystävällisen ja tehokkaan energianlähteen, jolloin sen mahdollinen laajamittainen esiintyminen kallioperässä tekisi sen hyödyntämisen taloudellisesti järkeväksi. Lisäksi kallioperän vedyn tutkimisella on myös tieteellinen näkökulma, koska sillä voi olla merkittävä rooli ns. syvän biosfäärin toiminnassa (esim. Pedersen 2000).

Kalliopohjavesissä olevien kaasujen, varsinkin vedyn alkuperästä tehtyjä tutkimuksia on verrattain vähän. Ehdotettuja mekanismeja sitä tuottaviksi prosesseiksi kallioperässä on mm. ultramafisten kivilajien serpentinisatio (esim. McCollom ja Bach 2009), veden radiolyysi radioaktiivisten mineraalien vaikutuksesta (esim. Lin et al. 2005), kallioperän

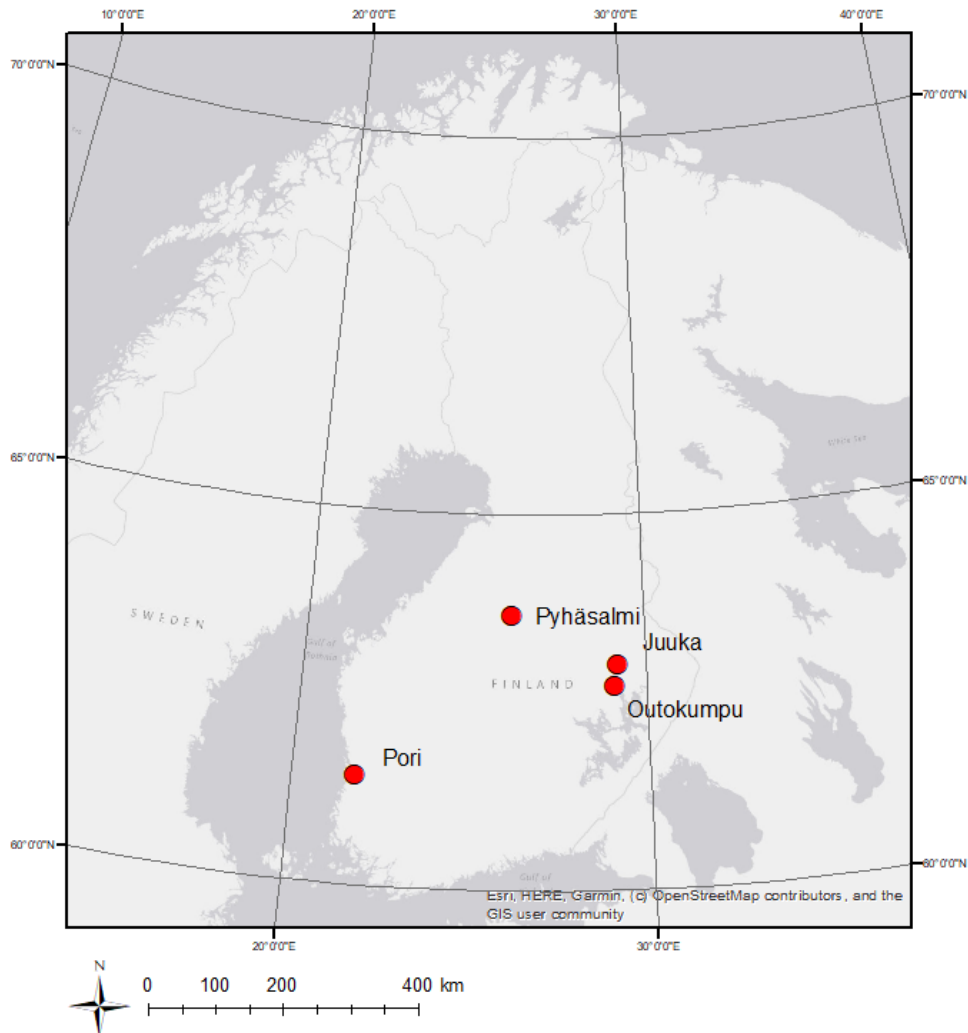
mekaaninen rasitus (esim. Kita et al. 1982) ja mikrobitoiminta (esim. Proskurowski et al. 2006). Warr et al. (2019) mukaan kallioperän koostumuksen on todettu olevan merkittävin vedyn esiintymiseen vaikuttava tekijä. Tämän käsityksen arvioimiseen on hyvät mahdollisuudet myös tässä tutkimuksessa, koska tutkimuksessa käsiteltävien näytteenottoaikkojen litologioissa on selviä eroja. Lisäksi erityisesti pyrin selvittämään, voiko vetykaasun isotooppikoostumus ja sen avulla laskettu fraktioitumiskerroin  $H_2-H_2O$ -systeemissä auttaa tunnistamaan sitä tuottaneen prosessin. Tutkimuksen yksi hypoteesi on, että paikallisella litologialla on suurin vaikutus siihen, että minkälaiset prosessit tuottavat vetyä kallioperään ja siten litologialla voi olla suora vaikutus vedyn pitoisuuksiin ja mahdollisesti myös  $H_2O-H_2$ -systeemin fraktioitumiskertoimeen. Esim. mikäli vedyn pääasiallinen lähde kallioperässä olisi serpentinisatio, niin vedyn esiintymisen pitäisi rajautua alueille, joiden litologioissa painottuu ultramafiset mineraalit, kuten Sherwood Lollar et al. (2014) esittää. Jos taas veden radiolyysi olisi vallitseva vetyä tuottava prosessi kallioperässä, niin vedyn esiintymisellä voisi olla korrelaatio isäntäkiven radioaktiivisten hivenalkuaineiden pitoisuuksien tai huokoisuuden kanssa.

Tutkimus käsittää vetykaasun esiintymisen ja sen isotooppikoostumuksen tarkastelua neljällä suomalaisella syvällä kairareillä (kuva 1). Aikaisemmin Suomessa on mitattu vetykaasun isotooppikoostumuksia Porin, Pyhäsalmen, Juuan ja Outokummun kairareikiin liittyneissä tutkimuksissa (Sherwood Lollar et al. 1993a ja b; Miettinen et al. 2015; Kietäväinen et al. 2017). Niistä saatua dataa käytetään tämän tutkimuksen aineistona ja lisäksi uutta materiaalia tutkimukseen toi Porin Pinomäen (Marjakoski) syväkairareillä suoritettu näytteenotto kesällä 2019. Tutkittavien kairareikien litologiat vaihtelevat hiekkakivestä ultramafisiin ofioliitteihin, mikä tukee niiden valintaa aineistoksi. Vesistä suoritettut analyysit painottuvat niihin liuenneeseen vetykaasuun, mutta myös pohjavesien kemiallinen koostumus on tarkastelussa, jotta voidaan arvioida veden vuorovaikutusta ympäröivän kallioperän kanssa. Lisäksi veden  $\delta^2H$  analysoitiin, jotta voidaan laskea  $H_2-H_2O$ -systeemin fraktioitumiskertoimia. Näin voidaan hyödyntää kyseisen isotooppisysteemin käyttöä geotermometrinä (esim. Richet et al. 1977; Pester et al. 2018). Suomessa tehtyjen aikaisempien kalliopohjavesitutkimusten lisäksi tutkimuksessa perehdytään muualla maailmassa tehtyihin kiteisessä kallioperässä esiintyvään vetyyn ja sen isotooppikoostumuksiin liittyviin julkaisuihin (esim. Kita et al. 1980; Neal ja Stanger 1983; Coveney et al. 1987 Lin et al. 2005; Walter et al. 2011; Hao

et al. 2020). Varsinkin luonnossa vetyä tuottavien prosessien vaikutus vedyn isotooppifraktioitumiseen on tarkastelussa, jotta voidaan tehdä vertailua tämän tutkimuksen aineistoon.

Vesi- ja kaasunäytteenotto kairarei'istä on haastavaa syvyyden, kairareikien kapeuden ja suuren hydrostaattisen paineen vuoksi. Kaasunäytteenotossa varsinkin alkuperäisen paineen säilyttäminen on mahdotonta, jonka vuoksi kaasut voivat erottautua nesteestä omaksi faasikseen. Lisäksi kontaminaation riski on suuri eri vaiheissa prosessia. Useita erilaisia tekniikoita on kuitenkin kehitetty, joista tämän tutkimuksen näytteenottoon sovellettiin letkuprofiilinäytteenottoon (Nurmi ja Kukkonen 1986a) perustuvaa menetelmää, jolla kyetään säilyttämään kairareiässä olevan pohjaveden vertikaalisten vesikerrosten vaihtelut. Tutkimus on osa Geologian tutkimuskeskuksen (GTK) ”Biogeokemialliset skenaariot” (BIKES) -projektia, jonka tarkoituksena on tutkia erilaisia kallioperässä tapahtuvia bio- ja geokemiallisia prosesseja. Se on puolestaan osa laajempaa tutkimusta, jolla pyritään selvittämään syvän kallioperän soveltuvuutta ydinjätteen tulevaisiksi loppusijoituspaikaksi. Yhteistyössä BIKES -projektissa on mukana Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy.





Kuva 1. Kartassa on esitetty niiden syväkairareikien sijainnit, joista saatua vedyn isotooppidataa käytetään tässä tutkimuksessa. Aikaisemmin tapahtuneen näytteenoton lisäksi (Sherwood Lollar et al. 1993a ja b) osana tätä tutkimusta Porin Pinomäen kairareijällä suoritettiin uusi näytteenotto kesällä 2019.

## 1.2. Prekambrisen kallioperän pohjavedet

Syvillä kalliopohjavesillä tarkoitetaan kiteisen kallioperän halkeamissa ja huokosissa olevaa pohjavettä, joka ulottuu syvälle maankuoreen ja eroaa koostumukseltaan usein suuresti lähempänä maanpintaa olevien sedimenttiakviferien pohjavedestä ja meteorisista vesistä. Tässä tutkimuksessa keskitytään erityisesti Suomen 2000–1300 miljoonaa vuotta vanhoihin prekambriin kilpialueisiin. Tunnusomaista syville kalliopohjavesille on usein

korkea suolapitoisuus eli veteen liuenneiden aineiden määrä, pelkistävät olosuhteet ja eristäytyneisyys meteorisen veden kierrosta (esim. Kietäväinen 2017). Veden lämpötila nousee varsinkin syvemmälle mentäessä pääsääntöisesti paikallisen geotermisen gradientin mukaan (Kukkonen 1986a), jonka suuruuteen puolestaan vaikuttaa mm. kallioperän koostumus. Suomen kallioperässä gradientin on tutkittu olevan n. 8–15 °C km<sup>-1</sup> (Kukkonen 2000). Syviin kalliopohjavesiin on myös tyypillisesti liennut useita kaasuja ja liuenneiden kaasujen konsentraatiot pääsääntöisesti kasvavat syvemmälle mentäessä (Nurmi et al. 1988; Pitkänen ja Partamies 2007); tosin aina näin ei ole (Kietäväinen et al. 2013). Kaasujen liukoisuus nousee kasvavan hydrostaattisen paineen myötä. Lämpötilan ja veden suolapitoisuuden kasvu puolestaan laskee liukoisuutta. Hydrostaattinen paine nousee kallioperässä olevassa pohjavedessä n. 100 bar km<sup>-1</sup>.

Kallioperä ei ole yleensä rakenteeltaan homogeenistä ja sen vuoksi myös vedenjohtavuus vaihtelee. Vettä johtavan rakoilun määrä on usein vaihtelevaa ja yksittäisillä suurilla rakovyöhykkeillä saattaa olla merkittäväkin vaikutus kalliopohjavesien virtaukseen. Lähempänä pintaa rakovyöhykkeet ovat yleensä yhteydessä toisiinsa, mutta syvemmälle mentäessä kalliopohjavesien virtaus heikkenee huomattavasti (Ahonen 1992). Syynä tähän on luultavasti kasvava litostaattinen paine, joka sulkee vettä johtavia halkeamia (Ahonen et al. 2011) ja pohjaveden painekorkeuden syvemmällä loiventuva gradientti (esim. Kietäväinen et al. 2014). Kalliopohjavesillä onkin usein havaittu kaksi selkeästi toisistaan eroavaa vesikerrosta, joista alemmalle on usein tunnusomaista heikomman virtauksen lisäksi suolaisuuden voimakas nousu (esim. Frapé et al. 2003). Veden stabiilien isotooppien koostumuksen perusteella varsinkin syvemmällä olevien suolaisten pohjavesien vuorovaikutus muun hydrologisen kierron kanssa on hyvin pieni (Lamminen 1995; Frapé et al. 2003; Kietäväinen et al. 2013) tai sitä ei ole ollenkaan, mikä lieneekin edellytys kalliopohjavesien poikkeavien ominaisuuksien säilymiselle (Blomqvist 1999). Vesien viipymäaikojen onkin tutkittu olevan hyvin pitkiä, jopa miljoonia tai miljardeja vuosia (Holland et al. 2013; Kietäväinen et al. 2014). Kallioperän heikon vedenjohtavuuden lisäksi syynä pitkiin viipymäaikoihin voi olla vesien suolaisuudesta johtuva tiheys (Hyypä 1984). Vesien suolaisuuden muodostavat pääosin Ca, Na ja Cl - ionit (Frapé et al. 2003). Kalliopohjavesien poikkeavan kemiallisen koostumuksen ja isotooppikoostumuksen on tulkittu viittaavan pitkäaikaiseen vuorovaikutukseen ympäröivän kallioperän mineraalien kanssa (Frapé ja Fritz 1987; Nurmi et al. 1988; Halonen et al. 1990; Kloppmann et al. 2002; Kietäväinen et al. 2013). Veteen liuenneiden

aineiden koostumuksen onkin todettu riippuvan kallioperän litologiasta (Frape ja Fritz 1987; Nurmi et al. 1988; Halonen et. 1990; Bottomley 1996; Frape et al. 2003).

Kalliopohjavesien ja niiden koostumuksen alkuperästä ei ole saavutettu tieteellistä konsensusta, mutta erilaisia teorioita on esitetty (Frape et al. 1984; Sheppard 1986; Frape et al. 2003), jotka voidaan jakaa kahteen pääkategoriaan, eli autoktonisiin ja alloktonisiin. Autoktonisia hypoteeseja vesien suolaisuudesta ovat mm. pitkäaikaiset pohjaveden ja kallioperän mineraalien vuorovaikutukset (esim. Edmunds et al. 1987) tai mineraalien kiderakenteen fluidisulkeumat (Roedder 1984). Näitä teorioita tukee vesiin liuenneiden aineiden ja ympäröivän kallioperän mineraalien samankaltaiset kemialliset ominaisuudet ja isotooppikoostumukset (Frape et al. 2003). Myös radiolyysin vaikutusta on ehdotettu (esim. Vovk 1987). Alloktonisten teorioiden mukaan vesien alkuperä on meteorisessa vedessä tai varsinkin viimeisimmän jääkauden aikaan kallioperään päätyneessä merivedessä (Frape et al. 2003). Sen jälkeen vähitellen haihtumisprosessien ja kivi-vesi vuorovaikutusreaktioiden jälkeen vedet olisivat saavuttaneet nykyisen koostumuksensa (Bottomley 1996).

Suomen kalliopohjavesien koostumukseen on tutkittu aiheuttavan alueellista vaihtelua paikallinen litologia, kallioperän rakoilu, maanpinnan topografia, pohjaveden virtausolosuhteet, kallioperän paineolosuhteet ja helposti veteen liukenevat mineraalit (Blomqvist et al. 1987; Lamminen 1995). Suomen kairareikien pohjavesien koostumukseen vaikuttaa myös etäisyys merenrannasta; lähellä Itämeren olevissa kairareiki'issä suolaisen veden kerrokset tulevat vastaan aikaisemmin (Blomqvist 1999). Niiden alkuperän onkin esitetty liittyvän kallioperään päätyneeseen holoseeniseen meriveteen, joka on myöhemmin reagoinut kallioperän mineraalien kanssa (Nurmi et al. 1988). Tämän vuoksi samanlaisen litologian omaavilla alueilla voi olla veden kemiallisessa koostumuksessa suuria eroja (Hyypä 1986). Etäisyys rannikosta ei kuitenkaan aina korreloi suoraan kairareikien suolaisten vesien esiintyvyyssyvyyksien kanssa (Nurmi et al. 1988; Blomqvist et al. 1987). Lisäksi aikaisemmissa Suomen syviä kalliopohjavesiä käsittelevissä tutkimuksissa on ilmennyt, että veden koostumus ei niinkään muutu tasaisesti syvemmälle mentäessä, vaan muutos esim. elektrolyyttien määrässä on nopea tietyillä syvyyksillä (Blomqvist et al. 1986; Hyypä 1986; Kietäväinen et al. 2013). Tästä voidaan päätellä syvien kalliopohjavesien olevan usein selkeästi vyöhykkeellisiä (Nurmi et al. 1988; Blomqvist et al. 1987); ylempänä on

lähempänä meteorisia vesiä oleva makeamman veden kerros ja sen alapuolella suolainen ja kauemmin hydrologisesta kierrosta eristyksissä ollut vesi (Lamminen 1995). Rajavyöhykkeen on todettu olevan tyypillisesti 200–600 m syvyydessä (Blomqvist et al. 1986; Blomqvist 1999), mutta aina selkeää rajaa ei ole havaittavissa, kuten Outokummun kairareiässä (Ahonen et al. 2011; Kietäväinen et al. 2013). Ahonen (1992) mukaan rajavyöhykkeen syvyydellä on usein yhteys kallioperän rakoilun kanssa. Suolaisia kerroksia voi myös olla useampia (Halonen et al. 1990; Kietäväinen et al. 2013). Kairarei’istä suoritettavissa näytteenotoissa onkin tärkeää saada näytteitä eri syvyyksiltä tulosten edustavuuden varmistamiseksi. Tämä korostaa letkuprofiilin valintaa näytteenottomenetelmäksi, koska sillä kyetään saamaan kauttaaltaan jatkuva vesiprofiili kairareiästä ilman, että joskus huomattavastikin toisistaan ominaisuuksiltaan poikkeavat vertikaaliset vesikerrokset sekoittuvat keskenään (Nurmi ja Kukkonen 1986a).

Kaasujen alkuperä kalliopohjavesissä on myös osittain toistaiseksi epäselvää. Esim. metaani on tyypillisesti yksi merkittävimmistä kalliopohjavesiin liuenneista kaasuista ja sen alkuperänä voi olla sekä bioottiset että abioottiset prosessit (esim. Kietäväinen et al. 2017). Jalokaasujen alkuperä voi olla ilmakehässä, vaipassa tai sitä syntyy in situ esim. kallioperän radioaktiivisten isotooppien vaikutuksesta (Sherwood Lollar ja Ballentine 2009). Pitkien viipymäaikojen (Kietäväinen et al. 2014; Holland et al. 2013) vuoksi kaasujen suuret määrät eivät välttämättä edellytä tehokkaita jatkuvasti kaasua tuottavia prosesseja, vaan kaasuja on voinut akkumuloitua vähitellen pitkällä geologisella aikavälillä. Kalliopohjavesinäytteenotossa onkin olennaista säilyttää veteen liuenneet kaasut edustavien näytteiden saamiseksi. Letkuprofiilinäytteenotto on myös tästä näkökulmasta sopiva menetelmä, koska vaikka kaasuja tyypillisesti erottautuu nesteestä omaksi faasikseen hydrostaattisen paineen laskiessa, niin letkun ollessa suljettu ne pysyvät letkun sisällä näytteenottoon asti.

Kalliopohjavesien havaitun eristäytyneisyyden vuoksi prekambrista kallioperää on pidetty potentiaalisena loppusijoituspaikkana korkea-aktiiviselle ydinjätteelle (esim. Blomqvist 1999). Suomessa on tehty päätös ydinjätteen sulkemisesta kuparikapseleihin, jotka tullaan sijoittamaan kallioperään 450–500 m syvyyteen (Posiva Oy 2020). Paksu kallioperä tarjoaisi tehokkaan suojaan maanpinnalla tapahtuvia ulkoisia ilmiöitä vastaan. Lisäksi syvien kalliopohjavesien viipymäaikojen ollessa hyvin pitkiä (Holland et al. 2013; Kietäväinen et al. 2014, Trinchero et al. 2014) niiden virtaus on lähes olematonta,

joten mahdolliset kapseleista vapautuneet radioaktiiviset aineet eivät pääsisi helposti leviämään maanpinnalle. Monet syvällä kallioperässä ja siellä olevassa pohjavedessä vuorovaikuttavista geokemiallisista prosesseista ovat kuitenkin huonosti tunnettuja ja voivat siten muodostaa riskitekijöitä. Esim. edellä mainittujen kuparikapselien kestävyys voisi vaarantua mm. korroosion (King et al. 2012) ja muuttuvien paineolosuhteiden (Bonin et al. 2000) vuoksi. Yksi näistä prosesseista on kalliopohjavesiympäristöissä viimeisten vuosikymmenien aikana havaittu runsas mikrobitasoinen elämä, ns. syvä biosfääri (Chapelle et al. 2002; Stevens ja McKinley 1995). Fotosynteesin sijaan tämän ekosysteemin eliöiden aineenvaihdunnan on ehdotettu perustuvan autokemotrofiaan hyödyntäen energiaa vapauttavia redox-reaktioita, kuten esim. metanogeneesiä ja sulfaattien pelkistystä, jotka puolestaan käyttävät lähtöaineenaan vetyä (Fang ja Zhang 2011; McCollom ja Seewald 2013). Ydinjätteen loppusijoituksen lisäksi syvä kallioperä on noussut kasvavan teollisen mielenkiinnon kohteeksi. Erilaisia kallioperään hyödyntämiseen tähtääviä projekteja on suunnitteilla kasvavissa määrin, kuten mm. geotermisen energian tuotanto, maanalaiset rakennushankkeet, kaivosteollisuus ja kaasujen varastoinnit kallioperään. Niiden turvallinen toteutus edellyttää kallioperässä ja sen fluideissa tapahtuvien geokemiallisten vuorovaikutusprosessien tarkkaa tuntemusta varsinkin, koska syvän kallioperän poraaminen ja louhinta muuttaa kallioperäympäristön alkuperäistä fysikaalis-kemiallista tilaa.

### **1.3. Stabiilien isotooppien analyysi geokemiallisena menetelmänä**

Monia alkuaineita esiintyy luonnossa eri isotooppeina, eli niiden atomiytimissä on eri määrä neutroneita. Poikkeavien neutronimäärien vuoksi myös niiden massat eroavat toisistaan. Erilaiset fysikaaliset ja kemialliset prosessit kuten faasimuutokset vaikuttavat eri isotooppeihin eri tavalla niiden massaerojen vuoksi. Raskaammilla isotoopeilla on vahvemmat sidokset ja siten hitaammat reaktionopeudet. Ylimääräinen neutroni atomiytimessä myös vaimentaa kemiallisia reaktioita. Nämä erot ilmenevät käytännössä mm. eri isotooppien erilaisina sulamis- ja kiehumispisteinä. (Hoefs 2015). Isotooppien keskinäisten määräsuhteiden jakautumista jossain reaktiossa tai prosessissa, kuten haihtumisessa kutsutaan isotooppifraktioitumiseksi (Freeze ja Cherry 1979). Isotooppi-geokemia on näitä muutoksia tutkiva tieteenala. Varsinkin nykyään massaspektrometrien kehittyessä yhä tarkemmiksi isotooppianalyysi on vakiintunut yhdeksi tärkeimmistä geokemiallisten tutkimusten työkaluista.

Isotooppigeokemialliset menetelmät eivät pyri niinkään eri isotooppien absoluuttisten, vaan suhteellisten määrien selvittämiseen, joissa alkuaineen raskasta isotooppia (luonnossa usein harvinaisempaa) verrataan kevyempään (Kaava 1). Tätä suhdetta puolestaan verrataan kansainvälisesti sovittuihin standardeihin. Vedyn isotooppikoostumuksen suhteen sovelletaan V-SMOW:a (Vienna Standard Mean Ocean Water), joka perustuu alkuperäiseen standardiin, SMOW:iin (Craig 1961). Pitkien desimaalilukujen välttämiseksi isotooppien määrien ilmaisuun käytetään ns.  $\delta$ -arvoja (Kaava 2).

$$R = \frac{X_{raskas}}{X_{kevyt}} \quad (1)$$

Jossa R on isotooppien suhde,  $X_{raskas}$  jonkun alkuaineen raskaan isotoopin määrä näytteessä ja  $X_{kevyt}$  on saman alkuaineen kevyen isotoopin määrä näytteessä.

$$\delta = \left( \frac{R_x}{R_{std}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

Jossa  $\delta$  on delta-arvo, jota käytetään isotooppiarvojen suureena.  $R_x$  on näytteen raskaiden ja kevyiden isotooppien suhde.  $R_{std}$  on kansainvälisen standardien raskaiden ja kevyiden isotooppien suhde.  $\delta$ -arvot voivat saada positiivisia ja negatiivisia arvoja, jolloin näytteen voidaan todeta olevan joko rikastunut tai köyhtynyt kansainväliseen standardiin verrattuna.

Isotooppifraktioituminen voi olla kineettistä tai tasapainoista riippuen fraktioitumisen aiheuttavan prosessin fysikaalis-kemiallisesta luonteesta. Jos jonkin isotooppisysteemin fraktioitumisella on vahva lämpötilariippuvuus, niin isotooppianalyysia voidaan käyttää ns. geotermometrinä, eli laskennallisen analyysin avulla voidaan mm. selvittää näytteen muodostumislämpötila tai tarkastella, onko kyseinen isotooppisysteemi tasapainottunut ympäristönsä lämpötilan suhteen. Isotooppigeokemiallisiin menetelmiin liittyy useita haasteita. Isotooppien alkuperäisten määräsuhdeiden määrittäminen voi olla haastavaa ja lisäksi on olennaista selvittää, onko kyseessä avoin vai suljettu systeemi. Myös aikaskaala on otettava huomioon.

## 2. MOLEKYYLINEN VETY KALLIOPERÄSSÄ

### 2.1. Vedyn isotooppigeokemia ja sen esiintyminen prekambrisilla kilpialueilla

Vetyä on havaittu suuria pitoisuuksia (9–58 til-%) prekambristen kilpialueiden kalliopohjavesiin liuenneissa kaasuissa (Haveman et al. 1999; Sherwood Lollar et al. 1993a ja b; Sherwood Lollar et al. 2007; Lin et al. 2005) ja sen esiintymisen on todettu olevan kallioperässä aikaisemmin uskottua yleisempää (Sherwood Lollar et al. 2014). Vedyn määrien on havaittu yleensä kasvavan syvemmälle mentäessä. Varsinkin erittäin syvällä (3 km) se on todettu olevan vallitseva kaasu (Frape et al. 2003). Korkeita vetypitoisuuksia on mitattu Suomen lisäksi mm. Kanadan ja Etelä-Afrikan kilpialueilla (Sherwood Lollar et al. 2014).

Vety on korkean pelkistyspotentiaalinsa ja voimakkaan diffuusionsa vuoksi merkittävä kemiallisen energian lähde (esim. Lin et al. 2005). Yksittäinen vetyatomi on vapaa radikaali ja omaa siksi korkean reaktiivisuuden. Sen vuoksi vetyä ei esiinnykään luonnossa vapaina atomeina, mutta se muodostaa radikaalireaktioissa kaksiatomisia molekyylejä. H<sub>2</sub> molekyyli puolestaan ei ole erityisen reaktiivinen huoneenlämpötiloissa, mutta voimakkaana elektroninluovuttajana se pelkistää helposti monia korkeamman elektronegatiivisuuden omaavia aineita. Maapallon olosuhteissa H<sub>2</sub> ainoa luonnollinen olomuoto on kaasu. Vedyllä on havaittu luonnossa kolme isotooppia; tavallinen vety (H, <sup>1</sup>H, tai protium), deuterium (<sup>2</sup>H tai D) ja tritium (<sup>3</sup>H tai T). Näistä kaksi ensin mainittua ovat stabiileja isotooppeja. Niiden havaittu yleisyys luonnossa jakaantuu niin, että <sup>1</sup>H on 99,9844 % ja <sup>2</sup>H 0,01557 % (Coplen et al. 2002). Johtuen vetyatomien sisältämien alkeishiukkasten pienestä määrästä vedyn eri isotooppien suhteellinen massaero on suurempi kuin millään muulla alkuaineella (Ni et al. 2011). Tämän vuoksi myös niiden vaihtelut luonnossa ja siitä johtuvat δ -arvot voivat olla suuria. Vedyn isotooppikoostumus ilmoitetaan δ<sup>2</sup>H -arvoina Kaavalla 3:

$$\delta^2H = \left( \frac{(^2H/^1H)_{näyte}}{(^2H/^1H)_{V-SMOW}} - 1 \right) \times 1000 \quad (3)$$

jossa δ<sup>2</sup>H on vedyn <sup>2</sup>H isotoopin δ-arvo näytteessä, <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H<sub>näyte</sub> näytteen sisältämän vedyn isotooppien suhde ja <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H<sub>V-SMOW</sub> on kansainvälisen standardin vedyn isotooppien suhde.

Stantardin  $^2\text{H}/^1\text{H}_\text{V}$  suhde on korkeampi kuin suurin osa luonnossa havaituista näytteistä, jonka vuoksi  $\delta^2\text{H}$  -arvot ovat melkein aina huomattavan negatiivisia (Hoefs 2015).

Sherwood Lollar et al. (2014) arvioi, että  $\text{H}_2$  voi syntyä kilpialueilla  $0,36\text{--}2,27 \times 10^{11}$  moolia vuodessa. Tämän lisäksi mereisessä kuoressa, varsinkin valtamerten keskiselänteillä saattaa vetyä syntyä  $10^{11}$  moolia vuodessa. Vedyn kertyminen mantereisen kuoren pohjaveteen ei ole välttämättä jatkuvaa, vaan ajoittaista liittyen kallioperän halkeamien sulkeutumiseen ja avautumiseen tektonisissa prosesseissa (Sherwood Lollar et al. 2007). Toistaiseksi on epäselvää, onko kallioperästä löytynyt vety missä määrin aikaisemmin syntynyttä ja akkumuloitunutta ja missä määrin sitä syntyy nykyään. Etiopie et al. (2011) esittää, että ainakin Turkissa sijaitsevissa Chimaeran alueen ja Tekirovan ofioliitin vedyn tuotanto on luultavasti aktiivista, koska sitä purkautuu kallioperästä jatkuvasti suuria pitoisuuksia. Vetyä ei kuitenkaan vain synny kallioperässä, vaan sitä myös kuluu erilaisissa prosesseissa (Lin et al. 2005; Sherwood Lollar et al. 2006; Kietäväinen ja Purkamo 2015; Warr et al. 2019). Se mm. tarjoaa energianlähteen syvällä kallioperässä eläville mikrobeille. Epäselvää onkin, onko vedyn määrä tutkituissa paikoissa tasapainossa sitä synnyttävien ja kuluttavien prosessien suhteen. Koska vetyä esiintyy kallioperässä paikoitellen suurina pitoisuuksina sitä kuluttavista reaktioista huolimatta, voidaan vetyä tuottavien prosessien olettaa olevan edelleen aktiivisia. On myös havaittu, että pohjavesiin liuenneen vedyn konsentraatiot korreloivat vesien suolaisuuden ja myös sen kanssa, miten kaukana pohjavesien isotooppikoostumus on meteorisesta vedestä (Sherwood Lollar et al. 2007).

Vetyä tuottavat geokemialliset prosessit kallioperässä tunnetaan huonosti, eikä yhteistä tieteellistä konsensusta vedyn alkuperästä ole saavutettu. Erilaisia hypoteeseja vedyn synnystä on esitetty, joista useimmat liittyvät erilaisiin veden pelkistysreaktioihin. Ehdotettuja mekanismeja ovat mm. ultramafisten kivilajien serpentinisatio, veden radiolyysi (esim. Vovk 1987), kallioperän mekaaninen rasitus (Wakita et al. 1980) ja mikrobitoiminta (Proskurowski et al. 2006). Kalliopohjavesiin liuenneen vetykaasun isotooppikoostumuksia on analysoitu ympäri maailmaa ja niistä on ilmennyt, että monissa tutkimusympäristöissä vety on hyvin köyhtynyttä  $^2\text{H}$  suhteen (Krichevsky et al. 1961; Kita et al. 1980; Coveney et al. 1987; Sherwood Lollar et al. 1993a ja b; Shangguan ja Huo 2002; Hao et al. 2020). Erilaisten kallioperässä vetyä tuottavien prosessien tiedetään vaikuttavan vetykaasun isotooppikoostumukseen fraktioitumisen kautta. Tällöin vedyn



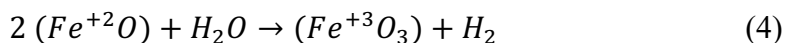
isotooppikoostumus ja siitä laskettava isotooppifraktioituminen voisi antaa viitteitä sen alkuperästä. Koska ydinjätteen loppusijoitusvyvyys Suomessa on suunniteltu melko matalaan (n. 400 m) syvyyteen kallioperässä, niin tässä tutkimuksessa keskitytään nimenomaan matalissa lämpötiloissa ( $\leq 100$  °C) vetyä tuottaviin reaktioihin.

Vetyä synnyttävien prosessien tunnistaminen on tärkeää, koska pelkistyspotentiaalinsa vuoksi vety voi aiheuttaa haitallisia kemiallisia reaktioita erilaisiin syvään kallioperään suunniteltuihin projekteihin liittyen, kuten ydinjätteen loppusijoitukseen. Esim. vetyä energianlähteenään hyödyntävät sulfaatinpelkistäjäbakteerit (SRB) (sulfate-reducing bacteria) voivat pelkistää sulfaatteja rikkivedyksi, joka voi aiheuttaa anaerobista korroosiota ydinjätteen suojaamiseen suunnitelluissa kuparikapseleissa (Pedersen 2010). Lisäksi kallioperään akkumuloituva vetykaasu tuottaa paineen nousua, joka voi aiheuttaa mekaanista vahinkoa tai kallioperän epävakautta (Bonin et al. 2000). Kallioperässä olevan vedyn tutkimisella on myös tieteellinen aspekti; sen on esitetty toimivan ns. syvän biosfäärin energianlähteenä. Hapettamalla vetyä aerobisissa tai anaerobisissa olosuhteissa redox-reaktioiden, kuten metanogeneesin tai sulfaattien pelkistyksen kautta, mikrobit olisivat täysin riippumattomia auringonvalosta (Fang ja Zhang 2011; McCollom ja Seewald 2013). Vedyn konsentraatioiden kallioperässä on arvioitu riittävän hyvin syvän biosfäärin ekosysteemin vaatimalle energiamäärälle (Lin et al. 2005). Tämä antaa myös uusia näkökulmia tutkimuksiin, jotka liittyvät elämän syntyyn varhaisen Maapallon olosuhteissa ja tai sen esiintymiseen ekstraterrestriaalisissa ympäristöissä. Lisäksi jos vetyä esiintyy ja syntyy merkittäviä määriä kallioperässä, niin sitä voisi potentiaalisesti hyödyntää tehokkaana ja puhtaana energianlähteenä (Warr et al. 2019).

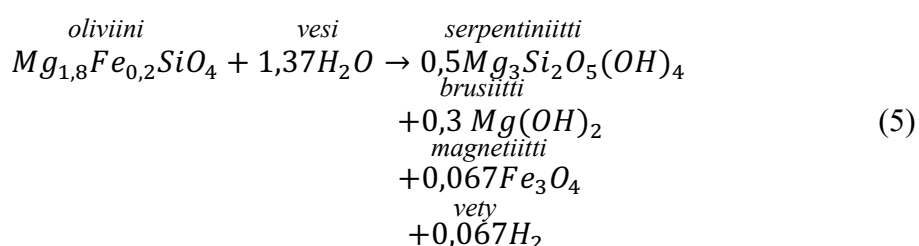
## **2.2. Vetyä tuottavat prosessit kallioperässä**

### *2.2.1. Serpentinisaatio*

Basalttisten kivilajien hydraatioreaktioita veden kanssa kutsutaan serpentinisaatioksi. Kyseessä on redox-reaktio, jossa ultramafisten tai mafisten mineraalien sisältämä rauta hapettuu ja veden pelkistymisen tuloksena vapautuu vetyä Kaavan 4 mukaisesti.



Varsinkin pelkistyneitä metalleja, kuten rautaa ja magnesiumia paljon sisältävillä mineraaleilla on korkea redox-potentiaali ja ne hapettuvat siten helposti (Stevens 1997). Tyypillisiä tällaisia mineraaleja ovat oliviini ja pyrokseenit, jotka ovat termodynaamisesti epätasapainossa alle 330–400 °C lämpötiloissa veden läsnä ollessa (McCollom ja Bach 2009; Pester et al. 2018). Esim. oliviinin hydraatioreaktion tuotteena syntyy vedyn lisäksi olosuhteista - kuten lämpötilasta, paineesta ja reaktiokinetiikasta riippuen - magnetiittia, brusiittia, talkkia ja serpentiiniä (McCollom ja Bach 2009). Kyseinen reaktion veden kanssa stoikiometrisin kertoimin on kuvattu Kaavassa 5 (McCollom ja Bach 2009).

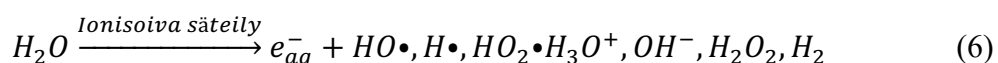


Myös reaktiotuotteena syntyvän vedyn määrä riippuu edellä mainituista reaktioolosuhteista, koska hapettuvan raudan määrasuhteet vaihtelevat eri reaktiotuotteissa (Evans 2008). McCollom ja Bach (2009) mukaan optimaalisin vedyn muodostumislämpötila serpentinisaatiossa (35 MPa:n paineessa) on 200–315 °C. Alle 150 °C lämpötilassa suurempi osa  $Fe^{2+}$  jää hapettumatta reaktiossa sen siirtyessä lopputuotteena syntyvään brusiittiin, jolloin myös vedyn tuotanto jää pienemmäksi. Lisäksi reaktion nopeus hidastuu matalammassa lämpötilassa (McCollom ja Bach 2009), vaikka toisaalta sen myös tiedetään tapahtuvan alle 100 °C lämpötiloissa (Neubeck et al. 2011). Ultramafisille kivilajeille yleensä tyypillisesti pieni raekoko on reaktion kannalta suotuisa tekijä (Hoefs 2015). Reaktio voi tuottaa varsinkin matalissa lämpötiloissa luonnollisissa olosuhteissa veteen korkean pH:n, jopa yli 10, joka johtuu reaktiossa syntyvistä hydroksyyli-ioneista (Mottl et al. 2003; Schrenk et al. 2013; Twing et al. 2017). Myös reaktiossa syntyvä serpentiiniitti ja brusiitti voivat edelleen reagoida tuottaen vetyä (Neal ja Stanger 1983; Bach et al. 2006). Vaikka rapautuneilla pinnoilla reaktiot veden kanssa tuottavat vain minimaalisia määriä vetyä, niin kallioperän mikrorakoilu, rapaumavyöhykkeen eteneminen kivessä ja mikrobien tehostama rapautuminen voivat pitää vetyä tuottavia reaktioita yllä (Stevens ja McKinley 1995).

Oliviini- ja pyrokseenipitoisia kivilajeja ovat mm. basaltit, gabrot, peridotiitit, pyrokseeniitit ja muut vaippaperäiset kivet. Serpentisaatiota esiintyy paljon varsinkin valtameren keskiselänteillä ja subduktiovyöhykkeillä, joilla peridotiittista vaippamateriaalia altistuu vuorovaikutukselle meriveden kanssa (Etiope et al. 2011; Brazelton et al. 2012; Schrenk et al. 2013). Serpentiittiytymistä tapahtuu myös mantereisella kuorella alueilla, joilla on ultramafinen litologia, kuten ofioliittikomplekseissa ja varsinkin näillä alueilla serpentinisaaion on tulkittu olevan todennäköisin vedyn lähde (Neal ja Stanger 1983; Apps 1985; Coveney et al. 1987; Stevens ja McKinley 1995; Mayhew et al. 2013; Klein et al. 2015; Warr et al. 2019).

### 2.2.2. Veden radiolyysi

Vetyä on löydetty prekambrisilta kilpialueilta myös kvartsikiteiden sulkeumista (Dubessy et al. 1988), minkä on tulkittu viittaavan sen syntymiseen veden radiolyysissä (Lin et al. 2005; Sherwood Lollar et al. 2014; Warr et al. 2019). Radiolyysi perustuu vesimolekyylien hajoamiseen ionisoivassa säteilyssä, jota syntyy kallioperässä alkuaineiden radioaktiivisten isotooppien hajoamisessa. Säteily koostuu alfa-, beta- ja gammasäteilystä. Varsinkin felsisten kivilajien, kuten graniittien sisältämien mineraalien uraanin alfahajoaminen radiumiksi ja radoniksi on merkittävä alfasäteilyn lähde. Esim. uraanipitoisuus graniiteissa ja ryoliiteissa on yleisesti 2–15 ppm (esim. Wedepohl 1978a). Mafisissa kivilajeissa sen sijaan uraanipitoisuudet ovat pienempiä, 0,1–1 ppm (Alloway 2013) ja ultramafisissa huomattavasti alle 1 ppm (Wedepohl, 1978a). Metamorfisissa kivilajeissa pitoisuuksissa on vaihtelua, mm. riippuen protoliittien litologiasta. Hiekkakivissä voi olla suuriakin eroja uraanipitoisuuksissa ja vaihteluun vaikuttaa protoliittien koostumuksen lisäksi rapautumiseen ja diageneesiin liittyneiden geokemiallisten prosessien laatu. Tyypillinen vaihteluväli on 0,5–4 ppm (Wedepohl 1978a). Uraanin lisäksi radioaktiivisesti hajoavia alkuaineita ovat mm. torium ja kalium. Hajoavia isotooppeja edustavat mm.  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ja  $^{40}\text{K}$ . Ionisoivan säteilyn johdosta vesimolekyylin sidoselektronit irtoavat, minkä seurauksena se hajoaa vety- ja hydroksidiradikaaleiksi, vety- ja hydroksidi-ioneiksi, vety- ja happimolekyyleiksi ja vetyperoksidiksi (Kaava 6) (Le Caër, 2011).



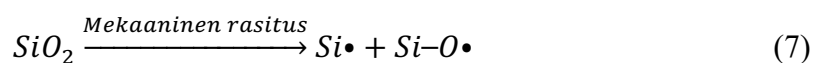
Syntyvän vedyn määrä riippuu säteilyn lineaarisesta energiansiirtokertoimesta (LET) (linear energy transfer). Suuremmalla LET -arvolla reaktiotuotteet painottuvat radikaalien sijaan molekyyliihin, kuten vetyyn. Ionisoivan säteilyn tyypeistä alfasäteily tuottaa suurimpia LET -arvoja (Pastina ja LaVerne 2001; Le Caër 2011). Molekyylistä vetyä syntyy vielä lisää aikaisemmin mainittujen reaktiotuotteiden kuten vetyradikaalien reagoidessa keskenään ja muiden fluidiin liuenneiden spesiesten kanssa (Lin et al. 2005).

Radiolyysin tuottamaa osuutta kallioperässä olevasta vedystä on tutkittu mm. vertailemalla vedyn ja heliumin suhdetta (Sherwood Lollar et al. 2014; Warr et al. 2019). Warr et al. (2019) mukaan matalaa  $H_2/He$  suhdetta voidaan pitää indikaattorina radiolyysistä vedyn alkuperänä, koska veden pelkistämisen lisäksi radiolyysin taustalla oleva alfasäteily tuottaa  $^4He$ . Merkittävä radiolyysin tehokkuuteen liittyvä kallioperän ominaisuus on radioaktiivisten alkuaineiden pitoisuuksien lisäksi huokoisuus, koska alfasäteilyn kantomatra on hyvin lyhyt. Lin et al. (2005) laskelmissa alle 1 % radioaktiivista säteilystä kallioperässä päättyy vuorovaikutukseen pohjaveden kanssa. Lisäksi samassa tutkimuksessa havaittiin korrelaatio säteilyn voimakkuuden ja syntyvän vedyn konsentraation kanssa. Metamorfisilla ja magmakivilajeilla huokoisuus on tyypillisesti pieni, sedimenttikivilajeilla kuten hiekkakivellä taas yleensä korkeampi. Kuitenkin sedimenttikivien korkealla iällä on huokoisuutta pienentävä vaikutus (esim. Solismaa 2009).

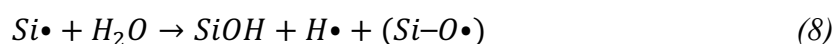
### *2.2.3. Mekaaninen vedyn synty*

Japanissa on havaittu aktiivisten siirrosvyöhykkeiden kallioperässä esiintyvän suuria määriä vetyä. Hypoteesina on vedyn synty radikaalireaktiossa, kun siirrosliikunnoissa murskaantunut kiviaines reagoi veden kanssa. (Wakita et al. 1980). Kun esim. graniitti tai kvartsi altistetaan voimakkaalle mekaaniselle rasitukselle suhteellisen matalissa lämpötiloissa, niiden sisältämät kovalenttiset Si–O -kaksoissidokset voivat katketa muodostaen radikaaleja ( $H\bullet$ ) (Kita et al. 1982). Radikaalit reagoivat pohjaveden kanssa muodostaen vetyä. Reaktiot voidaan jakaa homolyyttisiin ja heterolyyttisiin sen perusteella, miten elektronit jakautuvat sidoksen katkeamisessa. Homolyyttisessä reaktiossa esim. graniitin tai kvartsin kiderakenteessa olevat Si–O -sidokset katkeavat

mekaanisen rasituksen seurauksena niin, että tuloksena syntyy  $\text{Si}\bullet$  ja  $\text{Si-O}\bullet$  -radikaaleja Kaavan 7 mukaisesti (Saruwatari et al. 2004).



Mikäli lämpötila on alle 200 °C, eikä happea ole saatavilla, niin  $\text{Si-O}\bullet$  pysyy suhteellisen stabiilina, mutta  $\text{Si}\bullet$  reagoi veden kanssa muodostaen silanoneja ja vetyä (Kaava 8).



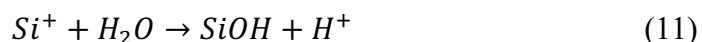
Tämän jälkeen  $\text{H}\bullet$  reagoivat keskenään muodostaen vetykaasua (Kaava 9).



$\text{SiO}_2$  -sidosten hajoaminen voi tapahtua myös heterolyttisesti. Silloin sidosten katkeamisessa syntyy  $\text{Si}^+$  ja  $\text{Si-O}^-$  -ioneja Kaavan 10 mukaisesti (Saruwatari et al. 2004).



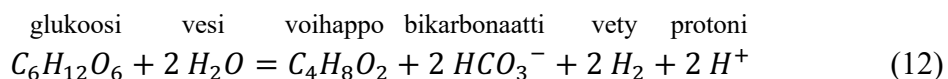
$\text{Si}^+$ -ionit voivat reagoida veden kanssa muodostaen silanoneja ja protoneja Kaavan 11 mukaisesti.



Suurempi vaikutus vedyn syntymiseen näistä reaktiomekanismeista on luultavasti homolyttisella sidosten katkeamisella (Delogu 2011). Mekaanisen rasituksen kautta vetyä kallioperässä tuottavien prosessien on todettu painottuvan tektonisesti aktiivisille alueille (Kita et al. 1980). Toisaalta siirroksissa ja lohkoliikunnoissa voi myös vapautua kallioperään akkumuloitunutta vetyä, joka on syntynyt muissa prosesseissa. Hirose et al. (2015) laskelmien mukaan tektonisesti syntyvän vedyn määrä voi olla jopa viisi kertaa suurempi kuin serpentinisaatiossa tai radiolyysissa syntyneen vedyn.

#### 2.2.4. Fermentaatio

Eräät mikrobit kykenevät tuottamaan vetyä fermentaation kautta aneroobisessa aineenvaihdunnassa (Jackson ja McInerney 2002). Näitä ovat mm. klostridi-suvun bakteerit. Pelkistämällä hiilivetyjä käymisreaktioissa bakteerit käyttävät vähemmän energiaa kuin mitä tarvitaan ATP (adenosine triphosphate) -synteesiin (Jackson ja McInerney 2002). Prosessi on syntrofinen vaati myös vetyä hapettavan kytKentäreaktion (Nealson et al. 2005), joka voi olla abioottinen, kuten sulfaatin tai rautaoksidien pelkistys tai bioottinen, kuten metanogeneesi. Ilman tällaista palautuvaa reaktiota tuotetta eli vetyä kerääntyy liikaa ja reaktio ei voi jatkua energettisen epäedullisuuden vuoksi (Canfield et al. 2005). Yksi esimerkki vetyä tuottavasta fermentaatioreaktiosta on glukoosin käyminen veden kanssa, missä syntyy voihappoa, bikarbonaattia ja vetyä Kaavan 12 kuvaaman reaktion mukaisesti;



Mikrobien hydrogenaasi-entsyymit toimivat katalyytteina reaktiossa. Varsinkin Fe-Fe -hydrogenaasi voisi selittää vedyn synnyn anaeroobisessa ympäristössä (Brazelton et al. 2012). Vedyn tuotantoon kykeneviä klostrideja onkin havaittu syvissä kalliopohjavesiympäristöissä (esim. Schrenk et al. 2013; Purkamo et al. 2016). Suuria määriä vetyä tuottavien mikrobien ekosysteemejä ei kuitenkaan toistaiseksi tiedetä olevan (Onstott 2016). Voihappokäymisen lisäksi monet muut fermentaatioreaktiot, kuten asetaattikäyminen ovat myös mahdollisia vaihtoehtoja vetyä tuottaviksi prosesseiksi (esim. Hao et al. 2020). Lämpötila on tärkeimpiä muuttujia mikrobiperäiseen vetyyn liittyen. Riippuen käytetystä fermentaatiomenetelmästä, Wang ja Wan (2009) suorittamassa laboratoriokokeessa optimaalisin lämpötila vaihteli välillä 37–55 °C. pH vaikuttaa myös olevan merkittävä tekijä prosessissa, optimin vaihdella 4,5 ja 9 välillä. Näihin arvoihin liittyy kuitenkin epävarmuuksia (Wang ja Wan 2009). Bartacek et al. (2007) mukaan klostridi-bakteereille optimaalisin pH vedyn tuotantoon olisi 5,0–5,5.

### 3. TAUSTAMATERIAALI JA TUTKITTAVIEN ALUEIDEN GEOLOGIA

#### 3.1. Aikaisempi data vedyn isotoopeista suomalaisista kairarei'istä

Tämän tutkimuksen pääaineistoon kuuluu Porin Pinomäellä suoritettun näytteenoton tulosten lisäksi aikaisemmin Suomen kalliopohjavesistä kerättyä dataa vedyn esiintymisestä ja sen isotooppikoostumuksesta (Taulukko 1). Myös Pinomäellä on suoritettu aikaisemmin mittauksia (Sherwood Lollar et al. 1993a ja b) ja tämä tarjoaakin mielenkiintoisen mahdollisuuden verrata vanhoja ja uusia tuloksia. Lisäksi mittauksia on suoritettu Outokummussa (Kietäväinen et al. 2017), Juuassa (Sherwood Lollar et al. 1993a ja b) ja Pyhäjärven Pyhäsalmeella (Miettinen et al. 2015) sijaitsevista syväkairarei'istä. Niiden maantieteellinen sijainti on esitetty Kuvassa 1. Toisin kuin näissä aikaisemmissa tutkimuksissa, tässä tutkielmassa pääpaino on vedyssä ja sen koostumuksessa. Kairareikien kivilajikoostumus vaihtelee ja paikallisen litologian vaikutus kalliopohjavesissä esiintyvän vedyn määrään ja isotooppikoostumukseen onkin tämän tutkimuksen keskeinen aihe. Vetykaasun isotooppiaineiston lisäksi hyödynnän tässä tutkimuksessa muita kairarei'illä mitattuja parametreja, kuten veden stabiilien isotooppien koostumusta, lämpötilaa,  $H_2/He$  -suhdetta ja veden happamuutta, jos dataa näistä on ollut saatavilla. Jos kaikkia parametreja ei ollut suoraan alkuperäisestä tutkimuksesta saatavilla, niin pyrin hyödyntämään muita samoilla kairarei'illä tehtyjä tutkimuksia. Taulukossa 1 on erikseen ilmoitettu alaviitteissä näiden mittausten lähteet.

Taulukko 1. Aikaisempi data vetykaasun isotooppikoostumuksista Suomen syvistä kairareil'istä.

Taulukossa on myös listattu muita parametreja, joita hyödynnän tässä tutkimuksessa. Outokummun kairareistä otetuissa näytteissä oli huomattavia eroja vedyn suhteellisissa tilavuuksissa, suuremmat mitatut arvot ilmoitettu sulkeissa.

Sijainti	Näyte	Syvyys (m)	$\delta^2\text{H}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ , V- SMOW) (‰)	$\delta^2\text{H}$ ( $\text{H}_2$ , V- SMOW) (‰)	Mittaus- epä- varmuus ( $\delta^2\text{H}$ )	$\text{H}_2$ (Vol- %)	$\text{H}_2/\text{He}$ suhde	pH	Viite
Juuka	Juuka 116	0	-7,6	-619	-	12,8	11,7 <sup>*1</sup>	-	Sherwood Lollar et al. 1993b
Juuka	Juuka 116	254	-7,6	-649	-	12,8	11,7 <sup>*1</sup>	10,5 <sup>*2</sup>	Sherwood Lollar et al. 1993b
Outokumpu	OKU500- 4/G8	500	-82,9	-798	$\pm 10$	0,007	0	8,4	Kietäväinen et al. 2017
Outokumpu	OKU2260- G1	2260	-68,7	-727	$\pm 10$	0,17(38 <sup>*3</sup> )	0,1(4,9 <sup>*3</sup> )	9,3 <sup>*4</sup>	Kietäväinen et al. 2017
Outokumpu	OKU2260- G3	2260	-68,7	-771	$\pm 10$	0,17(38 <sup>*3</sup> )	0,1(4,9 <sup>*3</sup> )	9,3 <sup>*4</sup>	Kietäväinen et al. 2017
Pori	Pori-S	<300	-46,3	-659		30,4	-	-	Sherwood Lollar et al. 1993a, 1993b
Pyhäsalmi	PYS-1B	1430	-70,2	-680	$\pm 7$	7,1	0,3	8,7	Kietäväinen et al. 2017, Miettinen et al. 2015
Pyhäsalmi	PYS-1C	1430	-70,2	-736	$\pm 7$	7,2	0,3	8,7	Kietäväinen et al. 2017, Miettinen et al. 2015

1. Mittaussyvyys ei tiedossa. 2. Halonen et al. 1990, mittaussyvyys ei tiedossa. 3. 2350 m syvyydestä samassa näytteenotossa saatu tulos. 4. Kietäväinen 2017.

Tässä tutkielmassa hyödynnettiin myös lämpötiladataa eri mittaussyvyyksiltä. Osa lämpötiloista on mitattu näytteenottojen tai muiden kairareikiin liittyvien tutkimuksien yhteydessä. Kaikista tutkimuksen kairarei'istä ei ollut saatavilla in situ-lämpötilamittauksia, joita vasten vedyn isotooppikoostumuksen perusteella laskettuja lämpötila-arvoja voisi verrata. Näissä tapauksissa kairareikien kallioperän eri syvyyksissä vallitsevaa lämpötilaa arvioitiin kallioperän paikallisen geotermisen gradientin perusteella, joka yleisesti ottaen vaihtelee Suomen kallioperässä välillä 8–15 °C km<sup>-1</sup> (Kukkonen 1989; 2000). Taulukossa 1 ilmoitettujen muuttujien lisäksi joissain



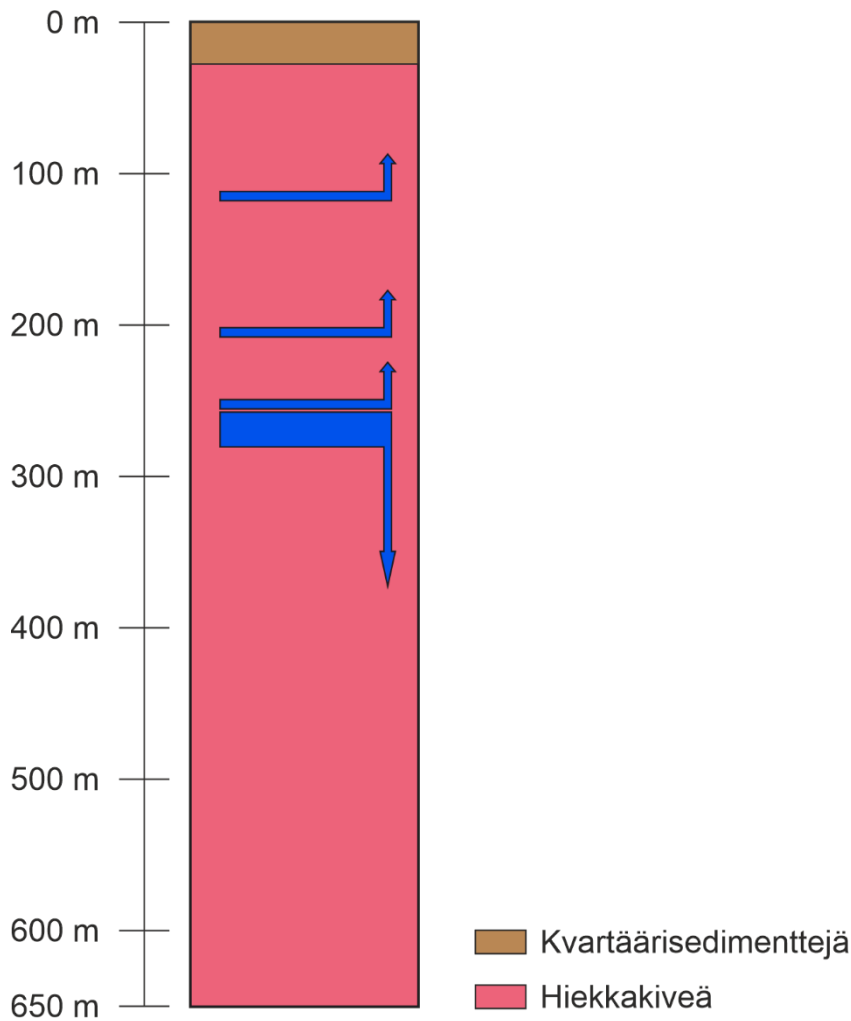
tapauksissa tarkasteltiin laajemmin esim. kairareikien vesien geokemiaa aikaisemmista tutkimuksista, jotta vetyyn liittyvät mittaustulokset saataisiin parempaan kontekstiin.

### **3.2. Kairareikien litologia ja vesien geokemia**

#### *3.2.1. Pori*

M19/52/1143/60/Po-1 -syväkairareikä sijaitsee Satakunnan jotunisella hiekkakivialueella ja sen tarkka maantieteellinen sijainti koordinaateissa on 61° 44' 55.3" N, 21° 74' 90.9" E (Kuva 1). Kerrostuman kokonaispaksuudeksi on arvioitu 1,2–1,8 km (Puranen 1963; Elo 1982). Alue on hautavajoama, johon on kerrostunut svekofennideistä rapautuneita graniitteja ja granodioriitteja (Pokki et al. 2013). Litologia koostuu pääsääntöisesti horisontaalisesti kerrostuneista punertavista raekooltaan keskirakeisista arkoosi- ja subarkoosiareniiteista, joiden välissä on ohuita kerroksia saviliuskeita (Simonen ja Kouvo 1955). Myös konglomeraatteja esiintyy. Kivien iät vaihtelevat, mutta ne ovat pääsääntöisesti mesoproterotsooisia (1400–1300 miljoonaa vuotta vanhoja). Hiekkakiveä leikkaa paksuja diabaasijuonia, jotka ovat lähimmillään 3–4 km päässä lounaassa kairareistä.

Kairareiän syvyys on 618,5 m ja se on kairattu vuonna 1960. Kairareiän korkeus merenpinnasta on 6 m ja etäisyys hiekkakivimuodostuman lähimmästä reunasta on n. 4 km. Kairareikä on arteesinen eli ylivuotava. Kvartaarisen maaperän paksuus kairareiän kohdalla on 28 m, jonka jälkeen reikä lävistää yhtäjaksoisesti hiekkakiveä pohjalle asti, kuitenkin tavoittamatta hiekkakiven alla olevaa kiteistä kallioperää (Blomqvist et al. 1986). Kairareiän litologinen poikkileikkaus on esitetty Kuvassa 2. Kallioperän rakoilussa ja rikkonaisuudessa esiintyy vaihteluja. Myös hiekkakiviaineksen huokoisuutta on tutkittu (Kivekäs 1994). Tulosten perusteella hiekkakiven tehollinen huokoisuus on lähempänä pintaa n. 4 %, mutta laskee huomattavasti syvemmälle mentäessä ollen kairareiän pohjan läheisyydessä 600 m syvyydessä 0,96 %. Poikkeuksena oli 430 m syvyydessä mitattu 7,48 % huokoisuus.



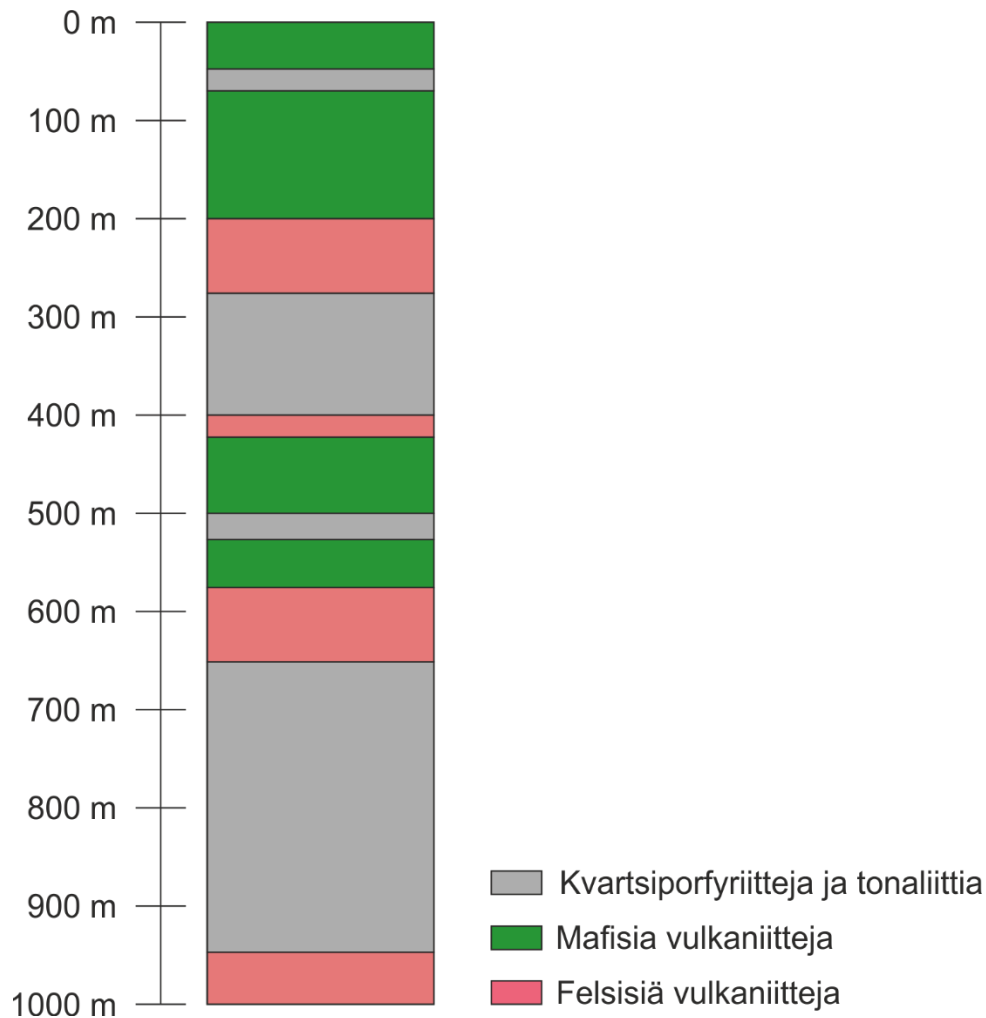
Kuva 2. Porin kairareian Po-1 litologiaprofiili. Profiiliin on merkitty kallioperän koostumuksen (esim. Blomqvist et al. 1986) lisäksi myös vettä johtavat vyöhykkeet ja veden päävirtaussuunnat kairareikässä (Kukkonen 1986a).

Kairareikällä on lisäksi suoritettu hydrogeologia tutkimuksia. 1986 tehdyssä näytteenotossa vesityypiksi määriteltiin Na-Ca-Cl ja Ca-Cl. Suolapitoisuus vaihteli 2,5–119 g L<sup>-1</sup> ja sähkönjohtavuus 340–8400 mS m<sup>-1</sup>. Edellä mainituissa muuttujissa havaittiin huomattava nousu 240 m syvyydessä indikoiden kahta erilaista vesikerrosta. (Lamminen 1995). Vedenjohtavuustutkimuksissa lämpötilamittauksilla on havaittu, että kallioperässä on hyvin vettä johtavia vyöhykkeitä 100, 190 ja 240 m syvyyksissä ja virtaussuunta on ylös (Kukkonen 1986a). Kairareikä on ylivuotava ja ylivuodon alkulähteen on todettu olevan n. 100 m syvyydessä (Kukkonen 1986a). Näiden alapuolella vedenjohtavuus heikkenee merkittävästi ja se korreloi myös suolapitoisuuden nousun kanssa (Ahonen 1992). Viitteitä on myös saatu, että 250–380 m syvyydellä vesi virtaisi kairareikässä alaspäin (Kukkonen 1986a). Vedenjohtavuus- ja tritium-pitoisuusmittaukset viittaavat siihen, että pohjaveden virtaus varsinkin syvällä alueen kallioperässä on hyvin vähäistä.

Syynä vedenjohtavuuden heikkenemiseen on luultavasti reiän yläosassa havaitun pystyrakoilun muuttuminen kerroksellisuuden mukaiseksi vaakarakoiluksi syvemmälle mentäessä. Tällöin litostaattinen paine sulkee rakoja helpommin. Jotunisen hiekkakiven verraten rajatun laajuuden vuoksi ei voi myöskään sulkea pois mahdollisuutta, että kairareian vedet olisivat hydraulisessa yhteydessä hiekkakiven alla ja ympärillä olevan kallioperän pohjavesiin (Sherwood Lollar et al. 1993b). Kairareian alemman puoliskon vesi on luultavasti ollut pitkään vuorovaikutuksessa kallioperän kanssa ja se selittäisi suuret liuenneiden aineiden pitoisuudet (Ahonen 1992). Reiän yläosan veden on esitetty veden stabiilien isotooppien koostumuksen perusteella muodostuneen poikkeuksellisen kylmissä olosuhteissa. Sen alkuperä saattaakin olla kytköksissä Veiksel-jääkauden mannerjäätikön sulamisvaiheeseen (Lahermo ja Kankainen 1986). Viipymääjaksi kairareian vedelle on laskettu 18 000–21 000 v (Blomqvist et al. 1986).

### *3.2.2. Pyhäsalmi*

Syväkairareikä R-2247 sijaitsee Pyhäsalmen kaivoksen alueella (Kuva 1). Laajemmassa geologisessa mittakaavassa alue on osa Savon liuskevyöhykettä, joka liittyy paleoproterotsooisen svekofennidisen domainin ja arkeisen karjalaisen kratonin törmäysvyöhykkeeseen (Laine et al. 2015). Iänmääritysten perusteella kivet ovat 1930–1920 miljoonaa vuotta vanhoja (Vaasjoki ja Sakko 1988; Laine et al. 2015). Alueen litologia käsittää felsisiä ja mafisia metavulkaniitteja sulfidimalmin isäntäkinä sekä karkearakeista sinkki-kuparimalmia, jota halkoo pegmatiitti-, kvartsi- ja tonaliittijuonia (Matinlassi 2002). Kairareikä on porattu kaivoksen pohjalle 1430 m maanpinnan alapuolelle ja sen pituuden ollessa n. 1 km se ulottuu yhteensä n. 2400 m syvyyteen. Syvemmällä kallioperän litologia painottuu felsisiin vulkaniitteihin sekä tonaliitti-intruusioihin, kun taas lähempänä pintaa massiiviset laavat, mafiset tyyny-laavat ja pyroklastiset kivet ovat vallitseva kivilaji (Kuva 3). Raekoko vaihtelee vulkaniittien hienorakeisuudesta malmin keskirakeisuuteen ja pegmatiittijuonien karkearakeisuuteen. Metamorfoosiasteeltaan kivet kuuluvat amfiboliittifasieeseen (Kähkönen 1998). Itse massiivinen sulfidimalmikerrostuma on luultavasti syntynyt vedenalaisen tulivuoritoiminnan seurauksena saarikaariympäristössä. Myöhemmin se akretoitui karjalaiseen kratoniin osana Raahe-Laatokka orogeniaa (Korsman 1988). Kallioperä on myös kokenut monia deformaatiovaiheita (Laine et al. 2015).

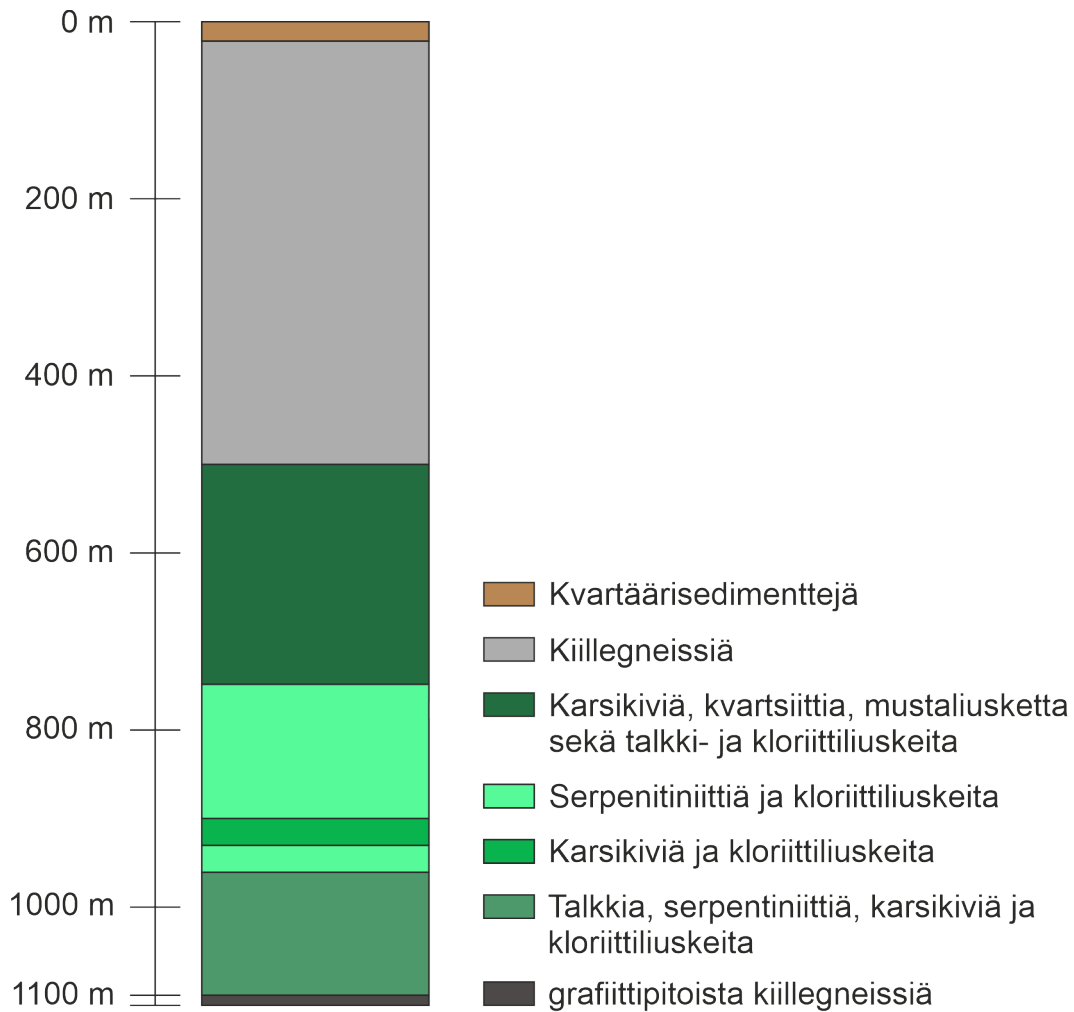


Kuva 3. Kairareikä R-2247 vertikaalipoikkileikkaus litologian mukaan. On huomioitava, että kairareikä alkaa pyhäsalmen kaivoksen pohjalta 1430 m syvyydestä ja ulottuu yhteensä siis n. 2400 syvyyteen (mukaillen Miettinen et al. 2015).

Kairareikä lävistää hyvin vettä johtavan rakovyöhykkeen päätepisteessään, joka saattaa litologian ja sijainnin perusteella liittyä Oulujärven hirtovyöhykkeeseen. Aikaisemmissa tutkimuksissa vesianalyysin perusteella kairareikä R-2247 vesi on Ca-valtaista (Miettinen et al. 2015). Veden stabiilien isotooppien koostumus viittaa Pyhäsalmen kairareikä vesien pitkäaikaisiin altistumisiin kallioperän kanssa. Lisäksi kaasuanalyysien perusteella veteen on akkumuloitunut merkittäviä pitoisuuksia heliumia, jota voidaan pitää myös merkinä veden korkeasta iästä (Miettinen et al. 2015).

### 3.2.3. Juuka

Ju/Mi-116 -kairareikä sijaitsee Juuan Miihkalissa mafisessa/ultramafisessa ofioliittimuodostumassa (Kuva 1), joka kuuluu Pohjois-Karjalan liuskealueeseen (Huhma 1975). Kivien ikä on 2100–1900 miljoonaa vuotta ajoittuen paleoproterotsooiselle aikakaudelle (Papunen ja Vormo 1985). Kairareiän kohdalla pääkivilaji on kerroksellinen ja liuskeinen aktinoliitti-albiittivaltainen biotiittikiillegneissi. Kivien metamorfoosiaste vaihtelee amfiboliittifasieksista granuliittifasiekseen (Parkkinen ja Reino 1985). Gneissien ja Outokumpu-kompleksin välissä esiintyy grafiittipitoisia mustaliuskeita (Ruskeeniemi 1996). Kairareiän vertikaalisyvyys maanpinnasta on 1118 m (Lamminen 1995) ja se sijaitsee 146,9 m korkeudella merenpinnasta (Lahermo et al. 1990). Reiässä on suojaputki, joka ulottuu n. 500 m syvyyteen. Kairareikä on porattu vuonna 1982. Kairareikä lävistää kvartsijuonia sisältävää kiillegneissia 505 m syvyyteen asti. Sen jälkeen esiintyy vuorottelevia tremoliitti-aktinoliittikarsia, kvartsiittia, mustaliusketta sekä talkki- ja kloriittiliusketta, jotka jatkuvat 754 m syvyyteen. Näiden alla on serpentiniittiä, jota leikkaavat kloriittiliuskeet. Tämä vyöhyke jatkuu 908 m syvyyteen asti. Sen alapuolella on 25 m paksu kloriittiliuske- ja karsikerros, jonka alla on saman paksuinen serpentiniittiosue. 1105 m syvyydessä kairareikä leikkaa vuorottelevia kloriitti-tremoliittikarsi-, talkki-serpentiniitti- ja kloriittiliuskeita. Viimeisten 15 m syvyydessä kairareiässä on grafiittipitoista kiillegneissia (Halonen et al. 1990). Koko litologiaprofiili on esitetty Kuvassa 4.



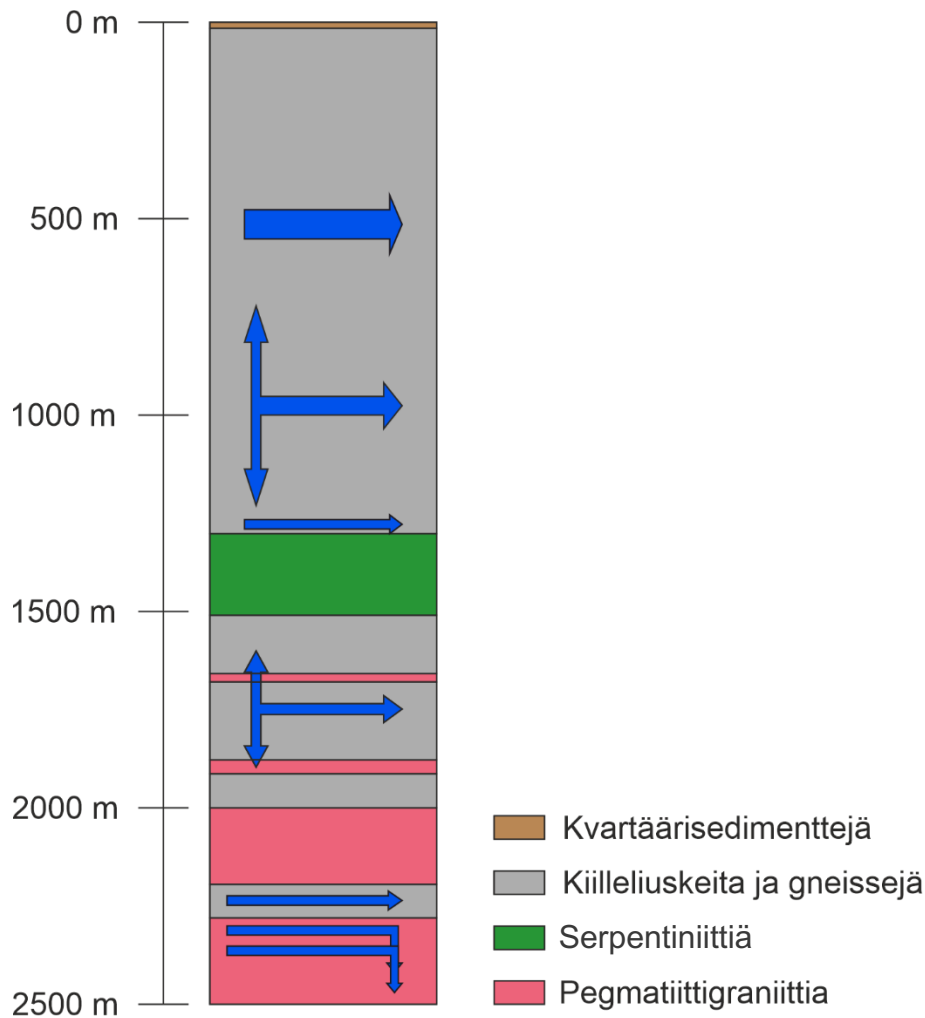
Kuva 4. Kairareiän Ju/Mi-116 kivilajiprofiili. Tiedot kivilajeista eri syvyyksissä perustuvat Halonen et al. (1990) tutkimuksiin. Kairareiässä on suojaputki, joka jatkuu n. 500 m syvyyteen asti.

Aikaisempien hydrogeologisten tutkimusten (Halonen et al. 1990) perusteella kairareiän vesi on kokonaan suolaista ja veden suolapitoisuus kohoaa jyrkästi 725–790 m syvyydessä nousten edelleen tästä syvemmälle mentäessä niinkin korkeaksi kuin 170 g L<sup>-1</sup>. Tämä on samalla suurin Suomessa mitattu veden suolapitoisuus ja vastaa aikaisemmin mm. Kanadassa tavattuja brine-luokan vesiä. Samalla vesityyppi muuttuu Ca-Na-Cl-vedestä Na-Ca-Cl-vedeksi. Kairareiän veden pH on lähempänä pintaa hyvin korkea (10,2), mutta laskee hieman syvemmälle mentäessä ollen pohjalla 8,9. Veden redox-potentiaali on hapettava ensimmäiset 150 m, mutta muuttuu hyvin pelkistäväksi tästä syvemmälle mentäessä. Veden stabiilien isotooppien koostumus painottuu selkeästi GMWL -suoran yläpuolelle, eli ne ovat rikastuneet <sup>2</sup>H suhteen. Halonen et al. (1990) tulkitsivat hyvin suolaisen veden liittyvän serpentiniitteihin ja vähemmän suolaisen veden olevan yhteydessä karsikiviin. Kallioperässä on vettä johtavia halkeamia 51–60, 149–154

ja 296–312 m syvyydessä. Kairareiän putkituksen vuoksi näillä ei kuitenkaan ole ainakaan suoraa yhteyttä kairareiän veteen. Kairareiän pohjaveden viipymäaikoja ei ole selvitetty, mutta alhaisien tritiumarvojen perusteella meteorista vettä on sekoittunut vain pieniä määriä kairareiän veteen. Veden stabiilien isotooppien perusteella varsinkin Juuan kairareiän syvemmät vedet eroavat huomattavasti meteorisista vesistä ja ovat siten todennäköisesti hyvin vanhoja (Halonen et al. 1990).

#### 3.2.4 Outokumpu

Outokummun R2500 -syväkairareikä sijaitsee Pohjois-Karjalan sulfidimalmirikkaalla liuskevyöhykkeellä (Kuva 1), joka käsittää erilaisia paleoproterotsooisia metasedimenttejä, ofioliittisia serpentiniittejä ja pegmatiittigraniitteja (Kukkonen et al. 2011). Edellä mainitut kivet toimivat malmien isäntäkivinä. Kairareiän koordinaatit ovat 62° 43' 02.63" N, 29° 03' 55.01" E ja se sijaitsee 99 m merenpinnan yläpuolella (Kukkonen et al. 2011). Kairareikä porattiin vuosina 2004–2005 ja sen vertikaalinen syvyys on 2516 m (Kukkonen 2011). Alue sijaitsee karjalaisen arkeisen kratonin ja paleoproterotsoosisen svekofennisen saarikaarikompleksin orogeniavyöhykkeellä (Västi 2011). Sulfidikerrostuma käsittää Cu-Co-Zn-malmeja (Kukkonen et al. 2011). Protoliitteina kiville on ollut sedimenttikivet ja vulkaniitit. Kivien metamorfoosiaste vaihtelee keskiasteesta matalaan (Aatos et al. 2018).



Kuva 5. Outokummun syväkairareiän kivilajiprofiili. Kuvaan on merkitty myös vettä johtavien rakovyöhykkeiden sijainnit ja veden virtaussuunnat (Ahonen et al. 2011) (mukaillen Kukkonen et al. 2011).

Maanpinnalla kairareikä leikkaa n. 30 m kvartaarisedimenttikerroksia, jonka vuoksi se on tuettu metalliputkella ja sen seinämää on sementoitu (Kukkonen et al. 2011). Kairareiän yläosan kallioperä koostuu kiilleliuskeista ja biotiittigneissistä, jotka jatkuvat 1300 m syvyyteen (Västi 2011). Sen jälkeen kairareikä leikkaa ofioliittista alkuperää olevaa Outokumpu-assosiaatiota, joka koostuu serpentiniiteistä, mustaliuskeesta, karsikivistä ja kvartsiitista. Noin 1500 m syvyydessä on jälleen kiilleliuskeita, kunnes 1650 m kohdalla litologia vaihtuu pegmatiittiseen tonaliittiin ja granodioriittiin, jotka ovat vallitseva kivilaji 2000 m alaspäin. Lisäksi pitkin kairareiän profiilia (Kuva 5) esiintyy mustaliuskeita ja grafiittia.

Outokummun syväkairareiällä on suoritettu useita hydrogeologisia tutkimuksia (Sokolnicki ja Heikkinen 2008; Ahonen et al. 2011; Kietäväinen 2017). Näiden tulosten



perusteella kairareiän porauksessa käytetty huuhteluvesi on korvautunut alkuperäisiä olosuhteita edustavalla kalliopohjavedellä verrattain hitaasti varsinkin vyöhykkeillä, joilla vedenjohtavuus on heikko. Lämpötilamittausten perusteella kairareiässä on hyvin vettä johtavia halkeamavyöhykkeitä n. 1 km syvyyteen asti, jonka jälkeen kallion vedenjohtavuus heikkenee (Ahonen et al. 2011). Lähempänä pintaa kairareiän vesityyppi Na-Ca-Cl, mutta syvemmälle mentäessä ja suolaisuuden kasvaessa koostumus painottuu Ca-Na-Cl-veteen. Ofioliittikompleksin kohdalla Mg-pitoisuus on korkeampi. Ahonen et al. (2011) tutkimuksissa havaittiin, että merkittävimmät kairareikään suolaista vettä johtavat vyöhykkeet ovat n. 500 m, 960 m, 1700 m ja 2250 m syvyyksissä, joista 960 m syvyydessä olevasta vyöhykkeestä virtaava vesi virtaa kumpaankin suuntaan kairareikää (Ahonen et al. 2011). Alemmista vettä johtavista kerroksista tuleva vesi on selkeästi kairareiän vettä suolaisempaa. Veteen liuenneista jalokaasuista tehtyjen analyysien perusteella Outokummun kairareiän vesi on hyvin vanhaa viipymäaikojen ollessa jopa 20–50 miljoonaa vuotta ja vesi on reagoinut merkittävästi ympäröivän kallioperän kanssa (Kietäväinen et al. 2014). Kietäväinen et al. (2017) tutkimuksessa vetykaasua havaittiin hyvin vaihtelevia pitoisuuksia, mutta pääasiassa vedyn määrät suhteelliset määrät kasvoivat syvemmälle mentäessä. Kairareiän pohjalla (2480 m) se oli vallitseva kaasu (47 til-%). Outokummun kairareiällä on suoritettu myös mikrobinäytteenottoja (Itävaara et al. 2011; Purkamo et al. 2015; Purkamo et al. 2016).

## 4. TUTKIMUSMENETELMÄT

### 4.1. Vesi- ja kaasunäytteenotto

Näytteenotto suoritettiin Porin Pinomäellä 10.–13.6.2019 (Kuva 6). Sää vaihteli auringonpaisteesta pilviseen, lämpötilan ollessa 10–20 asteen välillä. Kairareiän kannessa ja sen kiinnityksissä havaittiin olevan merkittävää korroosiota, mutta kansi vaikutti olleen kuitenkin tiiviisti kiinni. Kairareikä oli artesinen ja siitä vuoti tasaisesti vettä myös näytteenoton aikana. Lisäksi veden mukana havaittiin tulevan kaasukuplia. Ylivuodolla on luultavasti ollut estävä vaikutus mahdolliseen kairareiän veden kontaminaatioon pintavesien kanssa. Vesi- ja kaasunäytteidenotossa käytettiin menetelmänä letkuprofiilia. Menetelmä perustuu Nurmi ja Kukkonen (1986) kehittämään laitteistoon ja se on erityisesti suunniteltu sovellettavaksi syviin kairareikiin, jotka ovat usein hyvin kapeita. Kyseisellä metodilla on mahdollista saada vertikaalinen vesiprofiili jopa 2500 m syvistä

kairarei'istä (Kietäväinen et al. 2013). Toisin kuin alkuperäisessä mallissa, tämän tutkimuksen näytteenotossa käytetty letku oli laskettaessa yhtenäinen ja näytteenottovälit suljettiin puristimilla vasta letkua ylös nostettaessa. Toppi Oy:n valmistaman tehdaspuhtaan polyeteeniletkun letkun sisäsäde oli 5 mm. Näytteenottoväleiksi sovittiin 100 m ylimmäiselle näytteelle ja sen jälkeen 50 m/näytteenottoväli. Yhteen 50 m näyteväliin mahtuu 3,927 l vettä. Syvin näyte suunniteltiin otettavaksi 600 m syvyydestä. Letkun päässä oli vastapaine/takapaineventtiili, jonka ansiosta vesi virtaa vain sisään ja pysyy siellä letkua nostettaessa. Näytteenottosysteemin osumista kairareiän pohjaan pyrittiinkin välttämään venttiilin sulkeutumisen varmistamiseksi ja toisaalta veden pitämiseksi puhtaana. Letkua nostettiin ylös aina näytteenottoväli kerrallaan ja näytteitä otettaessa kyseinen näytteenottoväli eristettiin kummastakin päästä ilma- ja vesitiiviisti ruuvipuristimilla. Tämän jälkeen letku katkaistiin tarkoitukseen sopivilla pihdeillä ja katkaistu pää liitettiin typpisäiliöön, jotta näytettä pystyttäisiin tarvittaessa liikuttamaan putkessa kaasupaineen avulla. Lisäksi välissä oli painemittari, jotta letkun alkuperäinen paine kyettiin määrittämään ennen typpipullon avaamista. Näytteenotto oli vain osin paineellinen, koska alkuperäistä hydrostaattista painetta ei ole mahdollista säilyttää. Tämän vuoksi letkua nostettaessa ylös vesi altistuu alkuperäisestä alenevalle paineelle, jonka vuoksi veteen liunneen kaasut voivat erkaantua omaksi faasikseen.



Kuva 6. Vasemmanpuolimmaisessa kuvassa lasketaan polyeteeniletkua yli 600 m syvään Po-1 kairareikään Porin Pinomäellä. Oikeanpuolimmaisessa kuvassa on kaasunäytteiden ottoa varten kenttälaboratorioon koottu laitteisto.

Aluksi otettiin näyte kairareiästä maanpinnalle vuotavasta vedestä, mutta siitä ei kyetty heti samaan kaasunäytettä. Tämän jälkeen letku laskettiin kairareikään hitaasti n. 4 tunnin aikana, jotta alkuperäinen vertikaalinen vesiprofiili ja sen mahdolliset laminaariset vesikerrokset eivät häiriintyisi ja letku täyttyisi tasaisesti. Kairareiän välittömään läheisyyteen pystytettiin kenttälaboratorio (Kuva 6) näytteenottoa ja kenttämittauksia varten. Letkun päätä ja siihen liitettyjä venttiilejä sekä lisäpainoja desinfioitiin juuri ennen kairareikään laskua 70 % sprillä kontaminaation minimoimiseksi, koska näytteenottoon sisältyi myös mikrobinäytteenotto osana VTT:n kalliopohjavesien mikrobidiversiteettitutkimusta. Alettaessa laskemaan letkua alas 11.6. se jumittui melko pian n. 50 m syvyyteen syystä, jonka arveltiin liittyneen letkun lisäpainon kiinnityssysteemiin. Tekemällä muutoksia siihen letku saatiin toisella yrityksellä onnistuneesti laskettua tavoitesyvyyteen. Letkua ylös nostettaessa seuraavana päivänä jokaisesta näytteenottovälistä otettiin alkaliteetti-, anioni- ja kationinäyte sekä näyte

veden stabiilien isotooppien määrittystä varten. Osasta syvyysväleistä otettiin myös liuenneen orgaanisen hiilen (DOC = dissolved organic carbon) näyte. Lisäksi otettiin vesinäyte kenttämittauksia varten. Näiden yhteydessä otettiin myös mikrobinäytteet liittyen aikaisemmin mainittuun VTT:n tutkimukseen. Ensimmäisestä 100 m ei kyetty saamaan luotettavaa kaasunäytettä. Letkussa vaikutti olevan suhteellisen matala kaasupaine suurimmassa osassa näytteenottovälejä, varsinkin lähempänä pintaa. Samasta syystä kaasunäytteitä saatiinkin lopulta vain alimmilta näyteväleiltä. Vähäisen paineen vuoksi sisällön kulkemista näyteletkussa jouduttiin jouduttamaan paineellisella typpikaasulla. Silmämääräisesti vaikutti kuitenkin siltä, että kaasuja oli kauttaaltaan kairareiässä; reiästä nousevien kuplien lisäksi niitä erottautui ylös vedettyyn letkuun omaksi faasikseen vedestä. Lopuksi aikaisemmin saamatta jäänyt kaasunäyte ylivuodosta pyrittiin toteuttamaan käyttäen tarkoitukseen modifioitua kumihanskaa, johon liitettiin letkua. Myöhemmin laboratorioanalyysissä kuitenkin ilmeni, että kaikkia kaasunäytteitä ei kyetty analysoimaan mm. liian vähäisen kaasumäärän vuoksi. Toteutuneet näytteenotot ja analyysit eri syvyyksiltä on esitetty Taulukossa 2.

Taulukko 2. Eri syvyyksiltä otetuista näytteistä suoritettavat analyysit. Kaasunäytteitä otettiin taulukossa ilmoitettujen lisäksi useammastakin muustakin (esim. lopuksi VE-REKI-2019-13.1), mutta ne jäivät niin puutteelliseksi laadun suhteen, että niiden analysointi ei ollut järkevää.

Näyte	Syvyysväli (m)	Kationit	Anionit (Eurofins)	Anionit (TVO)	Kaasukoostumus	H <sub>2</sub> O - isotoopit	H <sub>2</sub> - isotoopit
VE-REKI-2019-1.1	ylivuoto	x	x			x	
VE-REKI-2019-2.1	0–100	x	x	x		x	
VE-REKI-2019-3.1	100–150	x	x	x		x	
VE-REKI-2019-4.1	150–200	x	x			x	
VE-REKI-2019-5.1	200–250	x	x	x		x	
VE-REKI-2019-6.1	250–300	x	x	x		x	
VE-REKI-2019-7.1	300–350	x	x			x	
VE-REKI-2019-8.1	350–400	x	x	x	(x)* <sup>1</sup>	x	x
VE-REKI-2019-9.1	400–450	x	x			x	
VE-REKI-2019-10.1	450–500	x	x	x	(x)* <sup>1</sup>	x	x
VE-REKI-2019-11.1	500–550	x	x		x	x	x
VE-REKI-2019-12.1	550–600	x	x	x		x	

1. Kaasunäytteet saatiin, mutta niistä kului todennäköisesti niin suuri osa vedyn isotooppikoostumuksen analysointiin, että kaasujen yleiseen koostumukseen ei riittänyt enää kaasua.

## 4.2. Vesianalyysit

### 4.2.1. Kenttämittaukset

Näytteenoton yhteydessä suoritettiin kenttämittauksia jokaisen näytteenottovälin vesinäytteistä välittömästi sen jälkeen, kun näyte oli saatu maanpinnalle kenttälaboratorioon. Niistä mitattiin pH, sähkönjohtavuus ja lämpötila. Mittauksissa käytettiin WTW Multi 3630 IDS -moniparametrilaitetta, johon voidaan liittää erilaisia antureita. pH mitattiin WTW SenTix® 950 -anturilla, jonka tarkkuus on  $\pm 0,004$  yksikköä. Sähkönjohtavuuden mittaamisessa käytettiin WTW TetraCon® 925 -anturia, jonka tarkkuus on 0,5 % mitattavasta suureesta. Myös veden happipitoisuudesta ja redox-potentiaalista suoritettiin mittauksia, mutta niitä ei voida pitää luotettavina, koska näyteastiat eivät olleet suljettuja. Lisäksi kairareikä oli avoinna koko näytteenoton ajan, joten ilmakehän kaasujen liukeneminen veteen tätä kautta oli mahdollista. Toisaalta kairareiän suuren syvyyden ja ylivuodon vuoksi tätä skenaariota ei voida pitää vartenotettavana mahdollisuutena. Lämpötilamittaukset eivät niin ikään edustaneet alkuperäisiä kairareiässä vallinneita lämpötiloja eri syvyyksissä.

### 4.2.2. Veden kemiallinen koostumus

Kationinäytteet suodatettiin kenttälaboratoriossa 0,45  $\mu\text{m}$  suodattimilla 100 ml happopestyihin muovipulloihin ja anioninäytteet otettiin 250 ml muovipulloihin. Kaikissa vesinäytteissä pyrittiin minimoimaan pulloihin jäävä ilmatila pois lukien kationinäytteet, joihin piti jättää tilaa typpihapolle, jota lisättiin 0,5 ml niiden kestäväöimiseksi. Sen jälkeen näytteet pakattiin huolellisesti kylmälaukkuihin ja myöhemmin niitä säilytettiin jääkaapissa ja kylmiössä analysointiin asti. Hivenalkuaineet ja kationit analysoitiin Eurofins Labtium Oy:n laboratoriossa Espoossa induktiivisesti kytketyllä plasmamassaspektrometrillä (ICP-MS) ja induktiivisesti kytketyllä optisella emissiolla (ICP-OES). Samalla suoritettiin anionianalyysi ionikromatografialla (IC). Lisäksi erillisiä anionianalyysyjä suoritettiin Teollisuuden Voiman (TVO) laboratoriossa Olkiluodossa. Osa näytteistä oli niin suolaisia, että niitä jouduttiin laimentamaan. Tämä samalla nostaa määritysrajoja. Vesi on elektroneutraalia, joten kationisumman vastaaminen

anionisummaa on hyvä indikaattori tulosten luotettavuudesta. Näytteiden laadun varmistamiseksi ioneista laskettiin elektroneutraalius (EN) Kaavalla 13.

$$EN (\%) = \frac{kationisumma (mEq) + anionisumma (mEq)}{kationisumma (mEq) - anionisumma (mEq)} \times 100 \quad (13)$$

Tulokset ovat luotettavia, jos EN on alle 5 %. Tulosten vaihdellessa välillä 5–15 % niihin tulee suhtautua varauksella. Elektroneutraaliuden ollessa yli 15 % tuloksia ei sovi käyttää tieteelliseen tutkimukseen. On huomioitava, että edellä esitetyt raja-arvot eivät ole ehdottomia ja tutkittavan näytteen liuenneiden aineiden määrät pitää ottaa huomioon tarkasteltaessa elektroneutraaliutta. Elektroneutraalius laskettiin PHREEQC-ohjelmalla, jota käytetään geokemialliseen mallinnukseen. Parametreinä PHREEQC-analyysissä oli pH ja ioneina  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ja  $\text{Br}^-$ . Vedessä oli muitakin ioneja, mutta niiden pitoisuudet olivat suhteessa niin pieniä analyysissä käytettyihin, että niillä ei olisi ollut vaikutusta tuloksiin. Koska alkuperäistä näytteiden syvyydellä vallinnutta lämpötilaa ei mitattu, niin lämpötilaparametrina käytettiin 25 °C. Kuitenkaan matalampia (ja siten todellisuutta enemmän vastaavia) lämpötiloja käytettäessä tulokset eivät juurikaan muuttuneet. Näytteistä lasketut elektroneutraaliuden arvot on esitetty Taulukossa 3. Siitä ilmenee, että osassa näytteistä arvot ylittivät aikaisemmin esitettyä raja-arvoja. Syitä korkeille elektroneutraaliuden arvoille voi olla monia, eikä se automaattisesti tarkoita heikkolaatuisia näytteitä.

#### 4.2.3. Alkaliteetin titraus

Alkaliteetin mittaus suoritettiin titraamisella ensin paikallisessa motellissa 12.6. ja myöhemmin GTK:n laboratoriossa 14.6. Tulosten luotettavuuden takaamiseksi näytteitä säilytettiin kylmälaukuissa ja jääkaapeissa ennen titraamista. Titraamisessa käytettiin digitaalista HACH 16900 -titraattoria ja pH:n mittaamisessa käytetyn anturin malli oli aikaisemmin mainittu WTW Sentix® 950. pH -anturi kalibroitiin ennen mittauksia liuksilla, joiden pH -arvot olivat 4, 7 ja 10. Happona titraamisessa käytettiin  $0,1600 \pm 0,0008$  molaarista rikkihappoa. Yksi titraattorin näyttämän lukuarvon yksikkö vastaa 0,125 µl happoa. Titraamista jatkettiin, kunnes näytteen pH oli 4,5. HACH-titraattori ilmoittaa alkaliteetin koostumuksen  $\text{CaCO}_3$  -ionien konsentraationa ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ja tulokset voidaan laskea Kaavalla 14.

$$A_T = c \times V_1/V \quad (14)$$

Jossa  $A_T$  on alkaliteetti ( $\text{meq L}^{-1}$ ),  $c$  käytetyn rikkihapon molaarisuus ( $\text{meq L}^{-1}$ ),  $V_1$  titrauksessa kuluneen rikkihapon tilavuus (ml) ja  $V$  näytteen tilavuus (ml). Alkaliteetin arvo on myös mahdollista saada suoraan jakamalla titraattorin lukuarvo kymmenellä. Mittausepävarmuudeksi voidaan määritellä titraattorin koukkuputkesta liian aikaisin pudonneet pisarat ja lisäksi viimeisen näytteen kohdalla hieman pH 4,5 alle laskenut happamuus. Lisäksi näytteen säilyttämisen pituus ennen titraamista vaikuttaa alkaliteettiin, mm. näytteisiin ilmakehästä diffusoituvan hiilidioksidin vuoksi.

#### 4.2.4. Veden stabiilit isotoopit

Veden stabiilien isotooppien määrittystä varten otettiin vesinäytteet 50 ml HDPE-muovista tehtyihin pulloihin. Ilmakehän hapen liukeneminen veteen pyrittiin minimoimaan suorittamalla näytteenotto nopeasti ja myös pulloon jääneen ilman määrä pyrittiin minimoimaan täyttämällä pullot mahdollisimman täyteen kairareiän vedellä. Näytteitä säilytettiin väliaikaisesti ennen analyysiä kylmiössä GTK:n tiloissa. Näytteille suoritettiin isotooppianalyysi 12.–13.8. GTK:n PICARRO L2120-i ontelovaimenemisspektrometrillä (CRDS) (Kuva 7). Kyseinen analyysimenetelmä perustuu höyrystetyn vesinäytteen johtamiseen paine- ja lämpötilakontrolloituun optiseen kammioon, jossa vesimolekyylin hapen ja vedyn stabiilit isotoopit määritetään mittaamalla lasersäteen absorptiota syntyneessä vesihöyryssä. Mittausepävarmuus on happianalyyseissä  $\pm <0,1 \%$  ja vetyanalyyseissä  $\pm <0,5 \%$ .



Kuva 7. Veden stabiilien isotooppien koostumukset analysoitiin GTK:n PICARRO L2120-i ontelovaimenemisspektrometrillä (CRDS).

Näytteiden isotooppikoostumuksia verrattiin myöhemmin globaaliin meteoristen vesien suoraan (GMWL = global meteoric water line), joka on kansainvälinen sadantaa edustava isotooppistandardi. Sen yhtälö on esitetty Kaavassa 15 (Craig 1961).

$$\delta^2H\text{‰} = 8 * \delta^{18}O\text{‰} + 10 \quad (15)$$

GMWL-suora ei välttämättä edusta kovinkaan hyvin melko kylmän ilmaston (ilmakehän vesi köyhtyy lämpötilan laskiessa raskaista isotoopeista) omaavan Suomen sadantaa, joten näytteitä verrattiin lisäksi myös paikallisten meteoristen vesien suoraan (LMWL = local meteoric water line). Tämän suoran isotooppidata on kerätty n. 30 km päässä Pinomäeltä sijaitsevasta Eurajoen Olkiluodosta (Kortelainen 2009) ja sen yhtälö on esitetty Kaavassa 16.

$$\delta^2H\text{‰} = 7,29 * \delta^{18}O\text{‰} + 2,01 \quad (16)$$



### 4.3. Kaasuanalyysi

Näytteenottopulloina kaasunäytteenotossa käytettiin Restekin valmistamia 25 ml lasipulloja. Ne suljettiin butyylikumiseptalla ja tiiviys varmistettiin korkin ympärille puristetulla alumiinirenkaalla. Sen jälkeen ne vakumoitiin injektioneulan kautta swagelok-osista rakennettuun linjastoon liitetyllä vakuumpumpulla, jota käytettiin n. 5 min/näytepullo. Näytteenotossa kaasunäyte saatiin pulloon työntämällä neula septan läpi (Kuva 6). Kaasuja vaikutti olevan hyvin vähän kairareikävedessä varsinkin ylemmissä näytteenottoväleissä. Kaasunäytteitä saatiinkin vain alimmilta syvyyksiltä ja myöhemmin myös ylivuodosta. Viimeisessä, alimmassa näytevälissä kaasua kerättiin muista näytteenottoväleistä poiketen 125 ml lasipulloon, (isotooppianalyysin onnistumisen todennäköisyys on suurempi suuremmilla kaasun määrillä) koska letkussa vaikutti olevan hyvin painetta. Suljetut ja tiivistetyt lasipullot lähetettiin Saksassa sijaitsevaan Hydroisotop GmbH:n laboratorioon. Näytteiden pysyminen viileänä kuljetuksen aikana pyrittiin varmistamaan sulkemalla ne kylmälaatikkoon, jossa oli kylmävaraaja.

Kaasujen koostumuksen selvittäminen ja isotooppianalyysi Hydroisotop GmbH:n tiloissa suoritettiin kaasukromatografimassaspektrometrillä (GC-IRMS). Menetelmä perustuu kaasukomponenttien erottamiseen kromatografilla, jonka jälkeen ne ionisoidaan elektronipommituksella ja ohjataan massaspektrometrille, jossa eri isotoopit erotellaan massan perusteella (Carter ja Barwick 2011). Tämä menetelmä soveltuu erityisesti hiilen, vedyn, typen ja hapen isotooppien erottamiseen muista alkuaineista.

Ilmakehän kaasuista, kuten hapestä johtuvaa kontaminaatiota on tapahtunut usein syvistä pohjavesistä suoritetuista kaasunäytteenotoissa (esim. Kietäväinen et al. 2014). Hapen luonnollista esiintymistä syvän kallioperän pohjavesiympäristöissä voidaan pitää epätodennäköisenä, koska monissa aikaisemmissa Suomen syväkairareikiä käsittelevissä tutkimuksissa on todettu varsinkin syvemmällä kallioperässä vallitsevan pelkistävät olosuhteet (esim. Blomqvist et al. 1986 ja 1987; Kietäväinen et al. 2014). Kontaminaation vaikutus voidaan kuitenkin jälkikäteen vähentää laskennallisella menetelmällä tuloksista, kun tiedetään ilmakehän kaasujen keskinäiset suhteet (Kaava 17) (Kietäväinen et al. 2014).

$$Kaasu\ x_{Korj.näyte} = Kaasu\ x_{Alk.näyte} \times \left( \frac{Kaasu\ x_{ilmakehä}}{Happiilmakehä} \right) \quad (17)$$

Saadut uudet kaasumäärät normitetaan tämän jälkeen uudestaan 100 %:n Kaavan 18 mukaisesti.

$$\frac{Kaasu_x}{Kaasu_{yht}} \times 100 \quad (18)$$

#### 4.4. H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub> -systeemin käyttö geotermometrinä

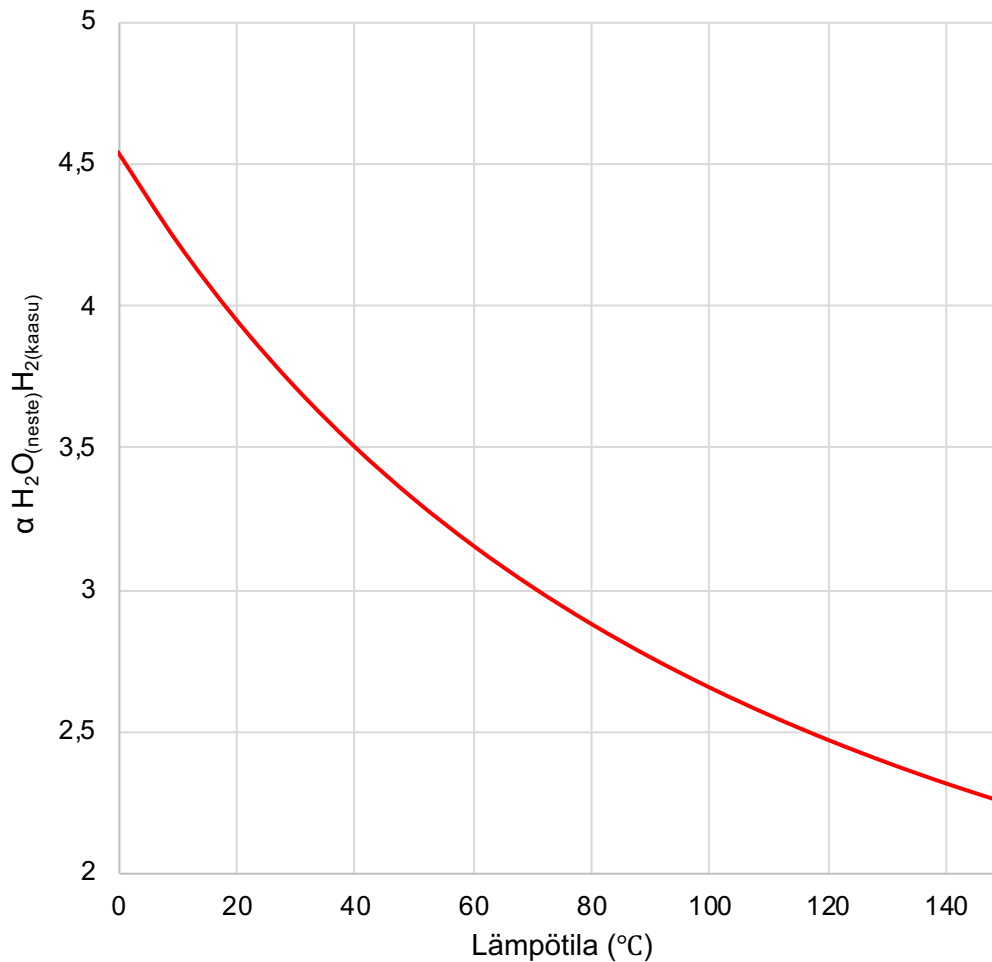
H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub> -systeemissä fraktioitumiskerroin toimii tehokkaana geotermometrinä, koska tasapainoisessa fraktioitumisessa se on herkkä lämpötilalle (Suess 1949; Richet et al. 1977; Pester et al. 2018). Vaikka fraktioitumisprosessiin vaikuttaisi myös kineettinen fraktioituminen, niin myös silloin prosessin on tutkittu olevan hyvin paljon lämpötilasta riippuvainen (Kita et al. 1980). Vedyn isotooppien fraktioitumista H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub> -systeemissä kuvataan Kaavalla 19.

$$\alpha_{H_2O-H_2} = \frac{(^2H/^1H)_{H_2O}}{(^2H/^1H)_{H_2}} = \frac{\delta^2H_{H_2O}+10^3}{\delta^2H_{H_2}+10^3} \quad (19)$$

Jossa  $\alpha$  on fraktioitumiskerroin systeemissä H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O<sub>neste</sub>–H<sub>2</sub>kaasu -systeemin fraktioitumiskertoimen  $\alpha$  riippuvaisuus lämpötilasta ilmenee Kaavasta 20 (Pester et al. 2018).

$$\alpha_{H_2O-H_2} = 1,01847 + \frac{200\,833}{T^2} + \frac{2,899 \times 10^9}{T^4} + \frac{1,289 \times 10^{14}}{T^6} \quad (20)$$

Jossa T on lämpötila (K). Yhtälöä voidaan soveltaa jos  $0 \leq T < 374\,^{\circ}\text{C}$  (Pester et al. 2018). Yhtälön käyttäminen tutkimustarkoituksessa vaatii sekä veden että vedyn stabiilien isotooppien koostumuksen selvittämisen. Yhtälö voidaan esittää myös kuvaajana (Kuva 8), josta ilmenee myös, että lämpötilan kohotessa H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub> -systeemin fraktioitumiskerroin pienenee.



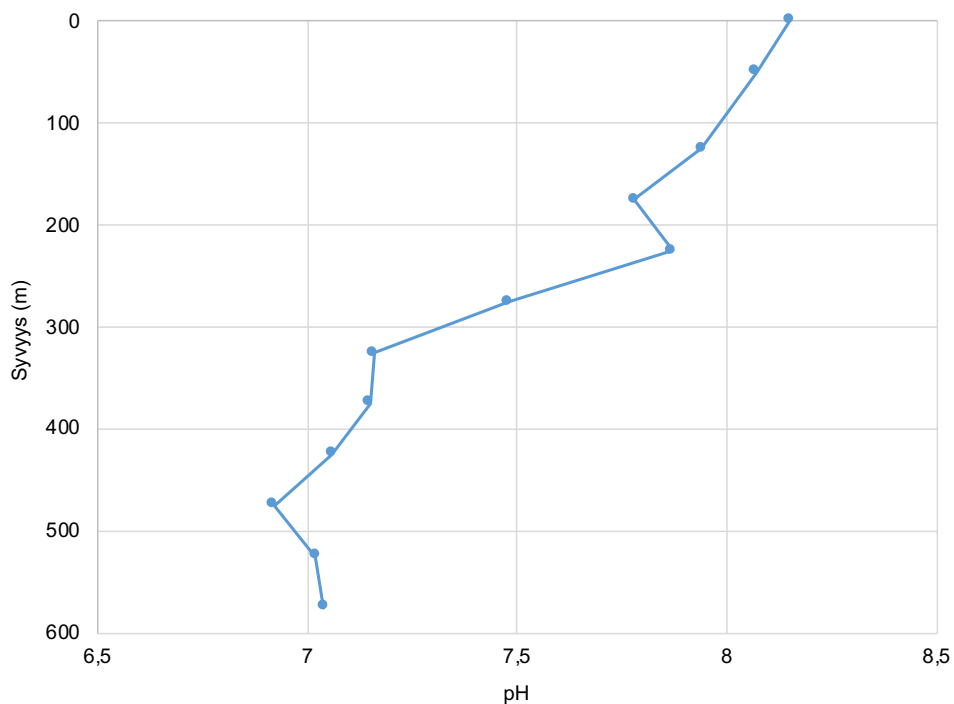
Kuva 8.  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin fraktioitumiskertoimen lämpötilariippuvaisuus (Suess 1949; Pester et al. 2018).

## 5. PORIN PINOMÄEN KAIRAREIÄN NÄYTTEENOTON TULOKSET

### 5.1. Veden kemialliset ominaisuudet

#### 5.1.1. Happamuus ja alkaliteetti

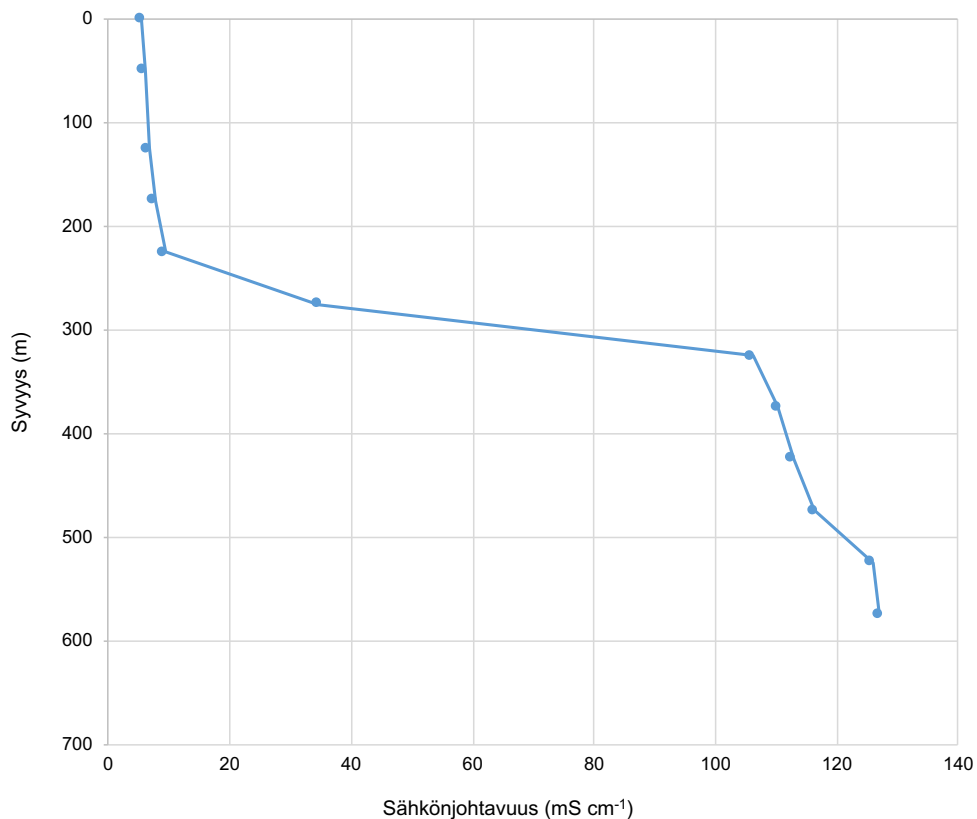
Pinomäen kairareiän vesi on suurimmaksi osaksi alkaalista, pH:n vaihdellessa enimmäkseen välillä 7–8 (Kuva 9). pH on korkeimmillaan ylivuotonäytteessä, mutta pääsääntöisesti laskee syvemmälle mentäessä. Muutos pH:ssa on suurin 200–300 m syvyydessä. Taulukkomuodossa pH arvot ovat Liitteessä 1. Alkaliteetti määritettiin  $\text{CaCO}_3$  -ionien suhteen suorittamalla titraus pH arvoon 4,5. Alkaliteetin arvot on esitetty Liitteessä 2.



Kuva 9. Vesinäytteistä mitatut pH arvot syvyyden suhteen.

### 5.1.2. Sähköjohtavuus ja suolapitoisuus

Elektrolyyttien (joita ovat veteen liuenneiden aineiden muodostamat ionit) määrää indikoiva sähkönjohtavuus on kairareiän yläosassa n.  $10 \text{ mS cm}^{-1}$ , mutta nousee jyrkästi n. 250–300 m syvyydessä yli  $100 \text{ mS cm}^{-1}$  (Kuva 10) indikoiden veden suolapitoisuuden huomattavaa kasvua. Sähkönjohtavuuden nousu jatkuu myös hitaasti syvemmälle mentäessä.

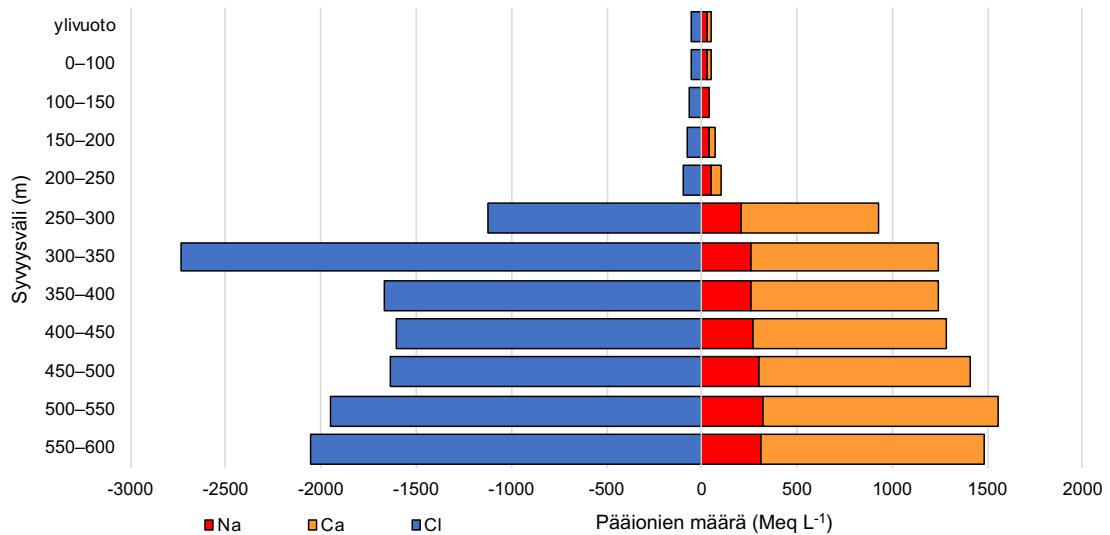


Kuva 10. Vesinäytteistä mitatut sähkönjohtavuudet syvyyden suhteen. Sähkönjohtavuuteen vaikuttaa elektrolyyttien, eli suolojen määrä vedessä. Kuvasta ilmenee suolapitoisuuden jyrkkä nousu n. 250 m syvyydestä alkaen.

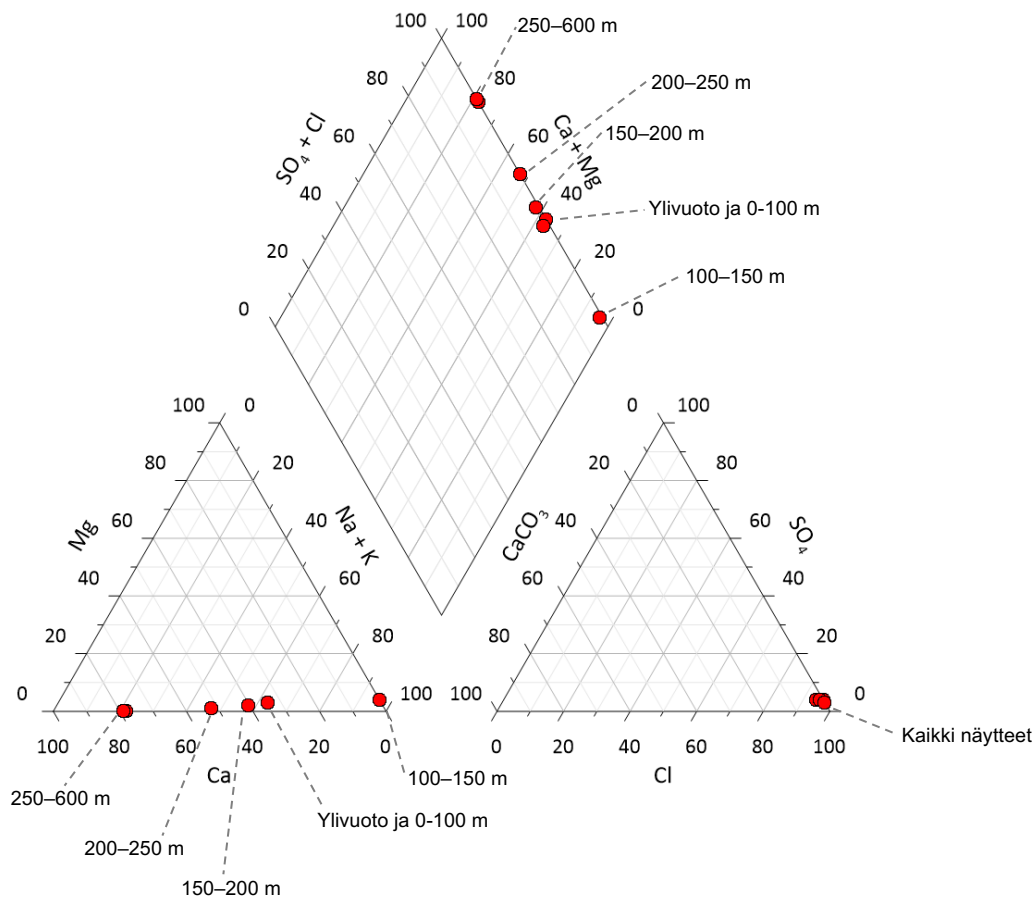
### 5.1.3. Pääionit ja vesityyppi

Anioni- ja kationianalyysien perusteella Pinomäen kairareiän veden liuenneiden aineiden pitoisuudet ovat varsinkin syvemmällä hyvin korkeat (jopa 127 g L<sup>-1</sup>). Veden suolaisuuden pääkomponentit ovat kationeista Ca<sup>2+</sup> ja Na<sup>+</sup> ja anioneista Cl<sup>-</sup>, joiden suhde vaihtelee eri syvyyksissä (Kuva 11). Kuvasta ilmenee veteen liuenneiden aineiden määrän jyrkkä kasvu n. 250 m syvyydessä. Samalla kationikoostumus vaihtuu Na<sup>+</sup> valtaisesta Ca<sup>2+</sup> -valtaiseen. Syvemmälle mentäessä myös Br<sup>-</sup> ja Sr<sup>2+</sup> -ionien konsentraatiot kohoavat. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> -ionien konsentraatio on korkeammalla lähempänä pintaa, mutta laskee syvemmälle mentäessä. Kuvasta 11 on jätetty pois suurin osa veteen liuenneista aineista, koska suurimmassa osassa niistä pitoisuudet olivat suhteessa pääioniin hyvin pieniä, eivätkä ne näkyisi kuvassa. Absoluuttiset pitoisuudet kuitenkin monilla niistäkin olivat korkeita, kuten Liitteestä 6 ja 7 ilmenee. Anioneista Br ja SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> -ionit analysoitiin kahdessa laboratoriossa (TVO ja Eurofins Labtium Oy), joiden tulokset

vastasivat melko pitkälti toisiaan. Kuvassa 11 on käytetty Eurofins Labtium Oy laboratorion antamia tuloksia. Kuvan 12 Piperdiagrammista havainnollistuu vesityypin vaihtuminen Cl-Na-Ca -tyyppisestä vedestä Cl-Ca-Na -tyyppiseksi syvyyden kasvaessa.



Kuva 11. Pääionien määrät Pinomäen kairareian vedessä syvyyden suhteen. Kuvasta ilmenee veteen liuenneiden aineiden määrien suuri kasvu n. 250 m syvyydellä. Syvyytäväillä 300–350 m kohdalla olevaan suureen Cl -ionien pitoisuuteen voi suhtautua varauksella, koska kyseisen näytteen poikkeama elektroneutraalista oli merkittävä (Taulukko 3).



Kuva 12. Porin Pinomäen näytteiden vesityyppiä kuvastava piper-diagrammi.

Osassa ioninäytteistä elektroneutraaliuden arvot ylittivät 5 % (Taulukko 3), joten niihin tulee suhtautua varauksella. Kahden näytteen EN -arvot olivat niin suuret, että niitä ei pitäisi käyttää tieteellisessä tutkimuksessa. Varsinkin syvyysväliltä 300–350 m otetun näytteen  $\text{Cl}^-$  -ionianalyysin tulosta voidaan pitää varmuudella virheellisenä, koska ionitasapaino on voimakkaasti negatiivinen ja Kuvan 11 sähkönjohtavuusmittauksissa ei näy piikkiä kyseisellä mittausvälillä. Käytettyjä ioneja elektroneutaaliutta laskettaessa olivat  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ja  $\text{Br}^-$ . Arvot laskettiin PHREEQC -ohjelmalla. Vesinäytteet anioni- ja kationianalyysseja varten ovat hieman eri osista letkua jokaisesta näytteenottovälistä, jolloin syvyyserot voivat vaikuttaa tuloksiin ja saattavat selittää osan poikkeamista. Koska näytteiden liuenneiden aineiden pitoisuudet olivat huomattavan korkeat, näytteitä jouduttiin laimentamaan laboratorioanalyysseja varten. Näillä laimennoksilla saattaa myös olla vaikutusta elektroneutraaliusarvojen epätasapainoon.

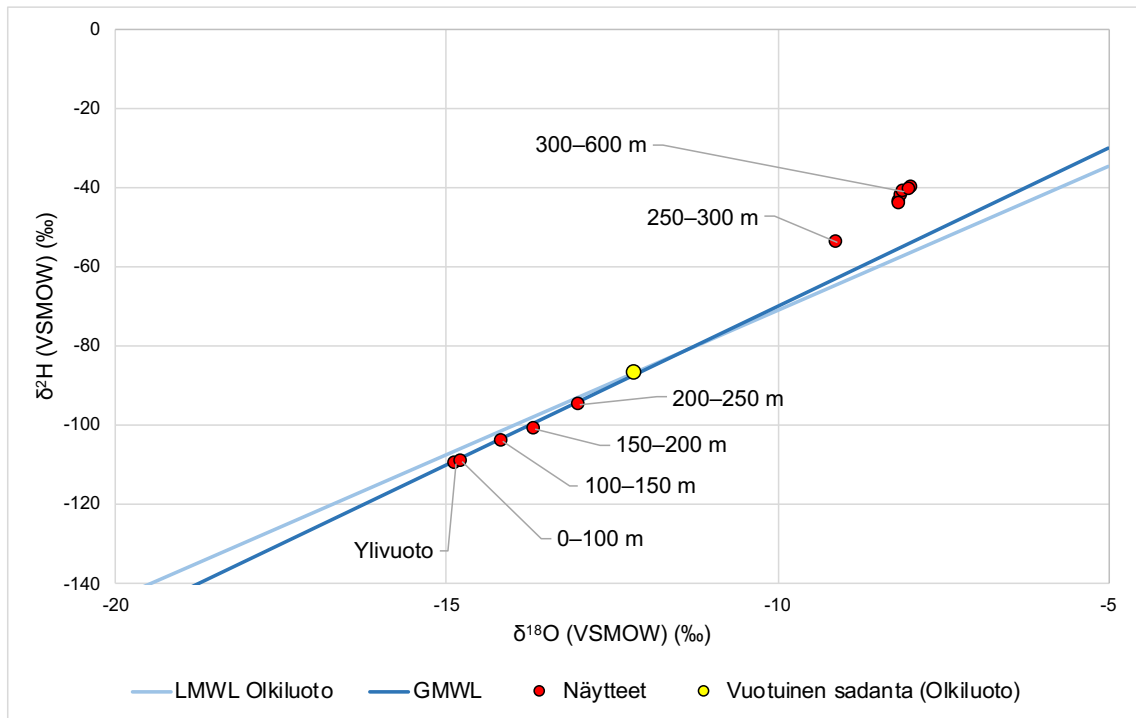
Taulukko 3. Näytteiden elektroneutraaliusarvot, joiden laskemiseen käytettiin PHREEQC-ohjelmaa. Vihreällä on merkitty laadultaan erinomaiset näytteet, punaisella taas näytteet, joita ei sovi käyttää tutkimukseen. Loppuihin on syytä suhtautua varauksella. On kuitenkin huomioitava, että monet tekijät voivat vaikuttaa elektroneutraaliusarvoihin, eikä suuret poikkeamat EN-arvoissa välttämättä tarkoita huonolaatuisia näytteitä.

Näyte	EN
VE-REKI-2019-1.1	-6,97
VE-REKI-2019-1.1 (2)	-
VE-REKI-2019-2.1	-6,45
VE-REKI-2019-3.1	-
VE-REKI-2019-4.1	-4,46
VE-REKI-2019-5.1	1,71
VE-REKI-2019-6.1	-9,08
VE-REKI-2019-7.1	-37,06
VE-REKI-2019-8.1	-14,03
VE-REKI-2019-9.1	-10,94
VE-REKI-2019-10.1	-6,93
VE-REKI-2019-11.1	-10,89
VE-REKI-2019-12.1	-15,87

## 5.2. Veden stabiilien isotooppien koostumus

Näytteiden veden stabiilien isotooppien koostumukset vaihtelivat  $\delta^2\text{H}$  osalta välillä -109,5...-40,3 ‰ ja  $\delta^{18}\text{O}$  osalta välillä -14,86...-7,99 ‰. Tulokset on visualisoitu Kuvassa 13. Kuvasta on nähtävillä näytteiden klusteroituminen kahteen ryppääseen. Kairareiän yläosasta otettujen näytteiden  $\delta^2\text{H}$  ja  $\delta^{18}\text{O}$  arvot vastaavat melko paljon GMWL ja LMWL -suoria, kun taas syvemmältä otetut näytteet ovat rikastuneet selkeästi  $\delta^2\text{H}$  suhteen. Tosin myöskään ylemmän vesikerroksen vesi ei suoraan vastaa Olkiluodon nykyistä sadantaa. Syvyysväliltä 250–300 m otettu näyte (VE-REKI-2019-6.1) on hieman erillään syvemmältä otetuista näytteistä. Taulukkomuodossa veden isotooppikoostumusmittaukset löytyvät Liitteestä 3.



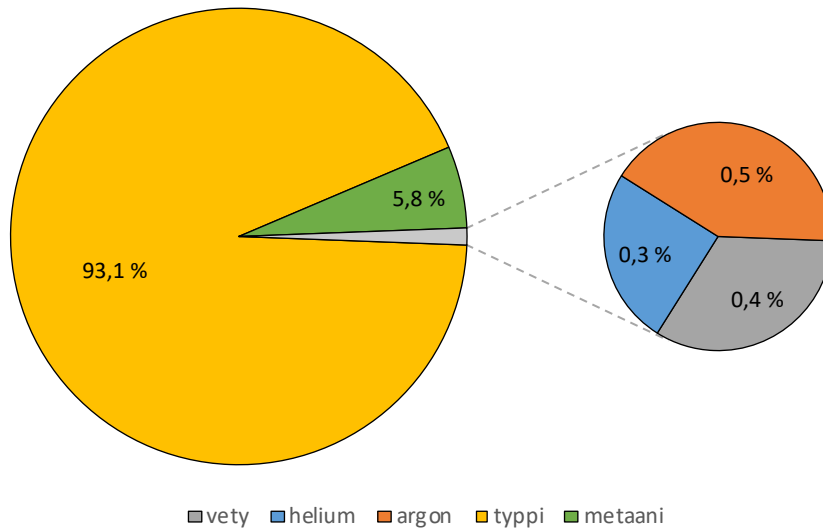


Kuva 13. Porin kairareiän vesinäytteiden stabiilien isotooppien koostumukset. Näytteet syvyysväliltä 300–600 m ovat koostumukseltaan hyvin lähellä toisiaan. Diagrammiin on myös lisätty Kortelainen (2008) määrittelemä paikallista sadantaa edustava LMWL-suora, globaaleja meteorisia vesiä edustava GMWL-suora ja paikallien sadannan vuotuista keskiarvoa edustava piste.

### 5.3. Veteen liuenneet kaasut

#### 5.3.1. Kaasujen koostumus

Vain syvyysväliltä 500–550 m otetusta näytteestä VE-REKI-2019-11.1 saatiin analysoitua kaasujen suhteelliset määrät (Kuva 14). Tämä johtui osaltaan siitä, että jo valmiiksi määrältään vähäisistä kaasu näytteistä merkittävä osa kului vetykaasun isotooppikoostumuksen selvittämiseen. Hapen merkittävä määrä (6,7 til-%) näytteessä viittaa todennäköiseen kontaminaatioon ilmakehän kaasujen kanssa. Ilmakehäkontaminaation vaikutus kuitenkin pyrittiin vähentämään tuloksista käyttämällä Kaavoja 17 ja 18. Kontaminaatiokorjatuista tuloksista saadaan  $\text{H}_2/\text{He}$  suhteeksi 1,3. Näytteessä oli myös pieniä määriä etaania, propaania, butaania ja isobutaania. Liitteessä 4 on alkuperäisten tulosten lisäksi myös korjatut tulokset.



Kuva 14. Pinomäen kairareikäen suhteelliset kaasutilavuudet, joista on korjattu ilmakehän kontaminaation vaikutus pois. Alkuperäiset tulokset on esitetty Liitteessä 4.

### 5.3.2. Vetykaasun isotooppikoostumus

Viidestä saadusta kaasunäytteestä kolmesta kyettiin selvittämään vetykaasun isotooppikoostumus (Taulukko 4). kahdesta muusta sitä ei kyetty analysoimaan, koska konsentraatiot olivat liian pieniä. Saaduista tuloksista ilmenee, että veteen liuennut vetykaasu on köyhtynyt merkittävästi  $^2\text{H}$  suhteen saatujen arvojen vaihdella -816... -848 ‰ VSMOW. Mittausepävarmuus oli  $\pm 15$  ‰. Vetykaasun isotooppikoostumuksen lisäksi myös muista näytteessä olleista kaasuista, kuten metaanista mitattiin isotooppikoostumuksia. Kaikki kaasujen isotooppianalyysien tulokset on esitetty Liitteessä 5.

Taulukko 4. Veteen liuenneen vetykaasun isotooppikoostumus. Näyte VE-REKI-2019-13.1 otettiin lopuksi pintavuodosta ja vastaa siis näytettä VE-REKI-2019-1.1.

Näytetunnus	Syvyysväli (m)	Pullon koko (ml)	$\delta^2\text{H}$ ( $\text{H}_2$ , VSMOW) (‰)
VE-REKI-2019-1.1	ylivuoto	-	-
VE-REKI-2019-2.1	0–100	-	-
VE-REKI-2019-3.1	100–150	-	-
VE-REKI-2019-4.1	150–200	-	-
VE-REKI-2019-5.1	200–250	-	-
VE-REKI-2019-6.1	250–300	-	-
VE-REKI-2019-7.1	300–350	-	-
VE-REKI-2019-8.1	350–400	25	-816
VE-REKI-2019-9.1	400–450	-	-
VE-REKI-2019-10.1	450–500	25	-848
VE-REKI-2019-11.1	500–550	25l	-824
VE-REKI-2019-12.1	550–600	100	Ei mitattu
VE-REKI-2019-13.1	ylivuoto	200	Ei mitattu

## 6. TULOSTEN TARKASTELUA

### 6.1. Tulosten luotettavuus ja mahdolliset virhelähteet

Letkunäytteet ovat vain osin paineellisia, koska veden alkuperäistä hydrostaattista painetta ei ole mahdollista säilyttää. Tällä voi olla vaikutuksia tuloksiin, koska letkua vähitellen nostettaessa kaasuja voi erkaantua vedestä paineen laskiessa ja nousta erillisinä kaasufaaseina pintaan. Myös isotooppifraktioitumista voi teoriassa tapahtua kaasuissa. Eri syvyyksissä olevat koostumukseltaan erilaiset vedet voivat myös sekoittua keskenään (Kietäväinen 2017). Sekoittumista pyrittiin välttämään laskemalla näytteenottoletku hyvin hitaasti kairareikään. Letkua ylös nostettaessa eri vesi- ja kaasunäytteitä ei aina otettu samassa järjestyksessä näytteenottoväleistä, joten mittaustulokset eivät välttämättä edusta tasaisin välein kairareian vesiprofiilia ja tämä luultavasti oli merkittävin selittävä tekijä poikkeavuuksissa ionitasapainoa kuvaavissa elektroneutraaliusarvoissa (Taulukko 3). Syväkairareiat voivat yhdistää kallioperän vedenjohtavia vyöhykkeitä, joissa on erilainen hydraulinen paine. Tällöin vesi voi alkaa kiertää kairareikässä sekoittaen eri kerrokset (Nurmi ja Kukkonen 1986). Pohjaveden tiheyserot voivat myös vaikuttaa kairareikään tulevan veden asettumiseen kairareikässä. Käytännössä tämä voisi ilmetä niin,

että raskas suolainen vesi painuisi aina kairareiän pohjalle (Nurmi et al. 1988). Ilmiötä ei ole kuitenkaan havaittu Outokummussa, eikä monissa muissakaan kairarei'issä, vaan makeamman veden kerroksia on havaittu myös suolaisten vesikerrosten alla (Ahonen et al. 2011).

Kontaminaatio näytteenottovälineiden ja ilmakehän kaasujen kanssa on mahdollista. Vesinäytteisiin voi näytteenoton aikana liueta happea ja muita ilmakehän kaasuja. Lisäksi ilmakehäkaasuja voi päätyä myös kaasunäytteisiin. Toisin kuin luonnolliset syvät pohjavedet, kairareiässä oleva vesi on kontaktissa ilmakehän kanssa. Kuitenkin varsinkin ylivuotavissa kairarei'issä, kuten Porin Pinomäen tapauksessa tämän vaikutus on kuitenkin todennäköisesti pieni. Näytteet ovat alttiita varsinkin ilmakontaminaatiolle myös käsittelyn myöhemmissä vaiheissa, kuten analyysissä. Kaasuanalyysin tulosten valossa vaikuttaakin siltä, että jonkinlaista ilmakehäkontaminaatiota on tapahtunut, koska typpi ja happi muodostavat suurimman osan näytteen kaasutilavuudesta (Liite 4). Hapen luonnollista esiintymistä niin syvällä (500–550 m) on vaikea perustella, koska aikaisemmissa syvään kallioperään liittyvissä tutkimuksissa on paljastunut hyvin anaerobiset olosuhteet ja lisäksi vedyn esiintyminen itsessään viittaa siihen, että kaasunäytteissä ollut happi on eksogeenistä alkuperää. Myös Pinomäen kairareiän syvemmässä osassa on aikaisemmin havaittu voimakkaasti pelkistävät olosuhteet (Blomqvist et al. 1986). Myös osa kaasunäytteen tyypestä on luultavasti peräisin ilmakehästä, jossa se on vallitseva kaasu. Tyyppien suuri määrä voi viitata myös siihen, että kaasun liikuttamiseen letkussa käytettyä tyyppiä on päätynyt näytteeseen. Kuplien liikettä silmämääräisesti seuraamalla ei kuitenkaan vaikuttanut siltä, että näin olisi tapahtunut. Kaasunäytteiden tuloksia voidaan joka tapauksessa pitää suhteellisen luotettavina sen jälkeen, kun ilmakehäkontaminaation vaikutus tuloksiin vähennettiin laskennallisilla menetelmillä pois. Olettamusta tukee se, että Pinomäen kaasutuloksien lisäksi myös aikaisemmissa Suomen syväkairareikien veteen liuenneiden kaasujen analyyseissa on vallitsevina kaasuina ollut typpi ja metaani (esim. Nurmi et al. 1985). Lisäksi vedyn pitoisuus ilmakehässä on marginaalisen pieni. Diffuusiolla voi olla vaikutusta tuloksiin, varsinkin koska hyvin kevyenä kaasuna vedyn diffuusio on voimakasta.

Teoriassa näytteenottovälineistön metalliosat voivat altistua korroosiolle reagoidessaan suolaisen pohjaveden kanssa tuottaen vetykaasua (Neal ja Stanger 1983), mutta tätä voidaan pitää hyvin vähäisenä tekijänä, koska näytteenottovälineet on tehty

ruostumattomasta teräksestä. Vastaporatuissa kairarei'issä pohjaveden reaktiot kairareiän tukemisessa käytettyjen metalliosien ja tuoreiden kalliopintojen välillä voivat saada aikaan sen, että kairareiän vesi ei edusta alkuperäisiä olosuhteita. Tämä on todettu mm. Outokummun kairareiän veden tutkimuksissa (Ahonen et al. 2011). Huomioitavaa on myös, että vertikaalisten kairareikien porausten seurauksena mahdollisesti eri kerroksista peräisin olevat vedet sekoittuvat keskenään, eivätkä siten edusta alkuperäistä geokemiallista ympäristöä (Lamminen 1995). Porin Pinomäen tapauksessa kairareikä on kuitenkin useita kymmeniä vuosia vanha, joten edellä mainittuja vaikutuksia voidaan pitää vähäisinä. Kairareiän poraamisessa käytettävä huuhteluvesi on myös yleinen kontaminaatoriski syvien kairareikien tutkimisessa (Ahonen et al. 2011), mutta Pinomäen kairareiän vuosikymmeniä sitten tehty poraus minimoi tässäkin tapauksessa sen mahdollisuuden. Lisäksi kairareiän ylivuoto on todennäköisesti jouduttanut huuhteluvesien poistumista reiästä.

Osassa vesinäytteitä elektroneutraaliuden arvot saivat niin korkeita arvoja, että niiden luotettavuuteen tai käyttöön tieteelliseen tutkimukseen on syytä suhtautua varauksella. Anioni- ja kationinäytteet on kuitenkin otettu erillisiin näytepulloihin eri kohdista letkua ja siten eri syvyyksiltä, jolloin niiden ei voi odottaakaan olevan ionibalanssissa. Lisäksi runsaan suolapitoisuuden vuoksi näytteitä piti laimentaa ja myös tällä voi olla vaikutusta ionibalanssiin. Osa anioninäytteistä analysoitiin kahdessa eri laboratoriossa, joiden tulokset vastasivat melko hyvin toisiaan. Virhelähteinä voidaan pitää myös letkun venymää, jonka voi arvioida olevan muutamia prosenteja. Kaasunäytteiden vähäisen saannin vuoksi tutkimuksen näytteiden edustavuus on epäselvä. Kaasunäytteenottoon liittyvät haasteet kuten kontaminaation riski ja hallitsematon kaasujen erkaantuminen omaksi faasikseen onkin yleinen ongelma kalliopohjavesistä suoritettavista näytteenotoista (esim. Kietäväinen 2017). Merkittävä näytteiden luotettavuutta puoltava seikka on kuitenkin se, että veteen liuenneiden aineiden ja veden stabiilien isotooppien analyysien tulokset vastaavat aikaisempien kairareiällä tehtyjen näytteenottojen tuloksia.

## **6.2. Pinomäen kairareiän veden geokemia**

Porin Pinomäen kairareiän veteen on liuenanut huomattava määrä eri aineita, joiden vaikutuksesta veden suolapitoisuus on varsinkin syvemmillä huomattavan korkea (Kuva 11) (Liite 6, 7 ja 8). Sähkönjohtavuus- ja suolapitoisuusmittaukset vahvistivat

aikaisemman havaitun (Blomqvist et al. 1987) selkeän rajapinnan makean ja suolaisen vesikerroksen välillä n. 250–300 m syvyydessä. Vaihettumisvyöhyke on hyvin kapea, mikä viittaa siihen, että vedet eivät juuri sekoitu keskenään. Korkeimmillaan suolapitoisuus on  $127 \text{ g L}^{-1}$ , joten syvemmän vesikerroksen vedet voidaan määrittää kansainvälisellä asteikolla brine-luokkaan (suolapitoisuus  $>100 \text{ g L}^{-1}$ ), joita on Suomessa toistaiseksi tavattu Porin lisäksi vain Juuan kairareiästä. Porin kairareiän suuret suolapitoisuudet saavutetaan epätyypillisen matalassa syvyydessä, jos verrataan muihin kairareikiin Suomessa ja maailmalla (Frape et al. 1984). Suolapitoisuutta Porin kairareiän vedessä aiheuttavat  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ja  $\text{Cl}^-$  -ionit. Varsinkin  $\text{Ca}^{2+}$  -ionien suhteellisesti suuri pitoisuus viittaa, että kallioperään päätnyt merivesi ei selitä kairareiän veden koostumusta. Sulfaattipitoisuudet nousevat aluksi syvemmälle mentäessä, mutta alkavat laskea uudestaan vielä syvemmällä, syynä luultavasti tähän on sulfaattia pelkistävät bakteerit (esim. Frape et al. 2003). Yleisesti ottaen kaikkien suurempina pitoisuuksina esiintyneiden ionien konsentraatiot nousevat samassa suhteessa kuin liuenneiden aineiden kokonaismäärä.  $\text{Mg}^{2+}$  -ionien konsentraatiot sen sijaan nousevat maltillisemmin. Kairareiässä vallitsee selkeästi pelkistävät olosuhteet ja veden pH korreloi suolaisuuden kanssa niin, että se laskee yksikön verran makean ja suolaisen veden kerroksen rajavyöhykkeellä. Tämä vastaa myös Pinomäen kairareiän aikaisempia mittauksia (Blomqvist et al. 1987).

Pinomäen kairareiästä otettujen näytteiden veden stabiilien isotooppien koostumuksista on havaittavissa selkeä klusteroituminen kahteen ryhmään (Kuva 13). Muutokset isotooppikoostumuksissa kairareiän syvyyden suhteen korreloivat veteen liuenneiden aineiden kanssa ja 250–300 m syvyysväliltä otetun näytteen sijoittuminen hieman erilleen kahdesta pääryhmästä on johdonmukaisesti linjassa vesikerrosten vaihtumisen kanssa kyseisessä syvyydessä. Tulosten perusteella n. 300 m syvyydessä alkava hyvin suolapitoinen vesi on ollut pitkään eristyksissä meteorisesta kierrosta, koska pitkään vuorovaikutuksille kallioperän kanssa altistunut vesi rikastuu deuteriumin suhteen, jolloin sen veden stabiilien isotooppien koostumus siirtyy ylös vasemmalle suhteessa GMWL-suoraan (Blomqvist et al. 1987; Halonen et al. 1990; Kloppmann et al. 2002). Sen sijaan ylemmästä makean veden kerroksesta mitatut  $\delta^2\text{H}$  ja  $\delta^{18}\text{O}$  -arvot ovat köyhtyneet nykyiseen sadantaan verrattuna (Kuva 13), mikä viittaa jo aikaisemmin ehdotettuun muodostumiseen kylmissä olosuhteissa, mahdollisesti Veiksel-jääkauden aikaisen mannerjäätikön sulamisvesistä (Lahermo ja Kankainen 1986).

Koska Pinomäen kairareiän kivilaji on kauttaaltaan hiekkakivi (Kuva 2), niin veden kemiallisen koostumuksen jyrkkää muutosta 250–300 m syvyydessä ei voi selittää ympäröivän kallioperän litologialla. Luultavampaa onkin, että syynä on kyseisellä syvyydellä aikaisemmin havaittu hyvin vettä johtava vyöhyke (Kuva 2) (Kukkonen 1986a). Rakovyöhykkeestä tulevan hyvin suolapitoisen veden tiheys on suuri, jolloin sen luonnollinen virtaussuunta kairareiässä on alas, mikä on myös aikaisemmin vahvistettu (kuva 2) (Kukkonen 1986a). Tämä selittäisi suhteellisen kapean vaihtumisvyöhykkeen.

Vaikka syvyysväliltä 500–550 saatu näyte kaasujen suhteellisista tilavuuksista kontaminoitui todennäköisesti ilmakehän kaasujen kanssa, niin laskennallisten menetelmien (Kaava 17 ja 18) soveltamisen jälkeen tuloksia voi pitää luotettavina. Sekä alkuperäiset, että ilmakehäkontaminaatiokorjatut tulokset on esitetty Liitteessä 4. Vedyn suhteellinen tilavuusosuus kaikista oli 0,4 %. Tulos eroaa huomattavasti Sherwood Lollar et al. (1993a ja b) saamista aikaisemmista mittauksista, joissa saatiin paljon korkeampia tilavuusprosentteja veteen liuenneelle vedylle (28 %). Kyseiset arvot saatiin alle 300 m syvyydestä. Koska sulfaatin määrä väheni syvemmälle mentäessä, niin sulfaatin pelkistymisen voidaan olettaa olevan aktiivista Po-1 -kairareiän vedessä. Tämä prosessi voi kuluttaa merkittävästi vetyä, vaikka sitä samaan aikaan myös muodostuisikin jossain toisessa prosessissa. Koska sulfaatin pitoisuudet putoavat huomattavasti juuri syvyysvälillä 250–300 m (Liite 6 ja 7), niin edellä mainittu prosessi voisi selittää suuret erot vedyn pitoisuuksissa. Huomioitavaa on myös metaanin korkeat pitoisuudet (5,8 %) kairareiän vedessä. Ei voida pois, että kairareiän veteen syntyvä vety kuluisi metaanin synteesiin esim. Fischer-Tropsch- tai Sabatier-reaktioissa, tai hydrogenotrofisessa metanogeesissa (Kietäväinen ja Purkamo 2015). Vety vaikuttaa myös olevan altis häiriöille näytteenotossa suurten mittaustuloksissa esiintyvien vaihteluiden vuoksi (Partamies ja Pitkänen 2007). Tämän vuoksi tuloksiin on syytä suhtautua varovaisesti.

Veteen liuenneen vedyn isotooppikoostumustulosten perusteella  $H_2$  on köyhtynyt merkittävästi  $^2H$  suhteen (Taulukko 5). Saadut arvot -816...-848 ‰ ovat alhaisempien maailmalla mitattujen joukossa. Kuten vedyn suhteelliset tilavuudet, niin myös  $\delta^2H$  -arvot eroavat merkittävästi Sherwood Lollar et al. (1993a ja b) Porissa aikaisemmin mittaamasta -659 ‰. Yksi syy eroon voi olla se, että aikaisempi näyte on otettu alle 300 m syvyydestä ja on siis todennäköisesti peräisin kairareiän ylemmästä vesikerroksesta,

jossa myös veden  $\delta^2\text{H}$  -koostumus on eri. Kesän 2019 näytteet olivat syvyysväleiltä 350–550 m, edustaen siis kokonaisuudessaan alempaa, hyvin suolapitoista vesikerrosta.

### 6.3. $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ -systeemin tasapainon arviointia

Veteen liuenneen vedyn isotooppitasapainottumista pohjaveden suhteen joko muodostuessaan tai myöhemmissä geokemiallisissa prosesseissa voidaan arvioida käyttämällä  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -isotooppisysteemiä geotermometrinä, jos tiedetään vedyn ja veden stabiilien isotooppien koostumukset ja in situ-lämpötila näytteenottosyvyydessä (Kaava 20).  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin fraktioitumiskertoimesta laskettua teoreettista lämpötilaa voidaan verrata esim. tutkittavan alueen geotermiseen gradienttiin ja siten rajata hypoteeseja vetyä muodostavista prosesseista. Tulosten luotettavuus edellyttää suljettua systeemiä ja lisäksi  $^2\text{H}/^1\text{H}$  -isotooppireaktiot voivat olla niin nopeita, että saadut arvot eivät välttämättä edusta muodostumisolosuhteita, vaan ovat myöhemmin tapahtuneiden reaktioiden tulosta (Coveney et al. 1987). Kallioperässä voi myös tapahtua muita prosesseja myöhemmin, kuten mikrobien aineenvaihduntaa, jotka muokkaavat systeemin isotooppisuhteita (Pester et al. 2018). Tämän tutkimuksen aineiston ja tulosten veden ja vetykaasun isotooppikoostumusten avulla laskettiin fraktioitumiskertoimet Kaavalla 19. Sen jälkeen soveltamalla Kaavaa 20 laskettiin teoreettiset näytteenottoympäristössä vallitsevat lämpötilat, mikäli  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin fraktioitumiskerroin olisi tasapainoisen fraktioitumisen tulos. Tulokset on esitetty Taulukossa 6.  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin isotooppitasapainoa voidaan tarkastella vertaamalla teoreettisia lämpötila-arvoja todellisiin näytteenottosyvyyden olosuhteissa vallitseviin lämpötiloihin. Näytteenottosyvyyksien in situ-lämpötila-arvot on saatu joko suorista lämpötilamittauksista tai sitten arvioitu Suomen paikallisen geotermisen gradientin perusteella.



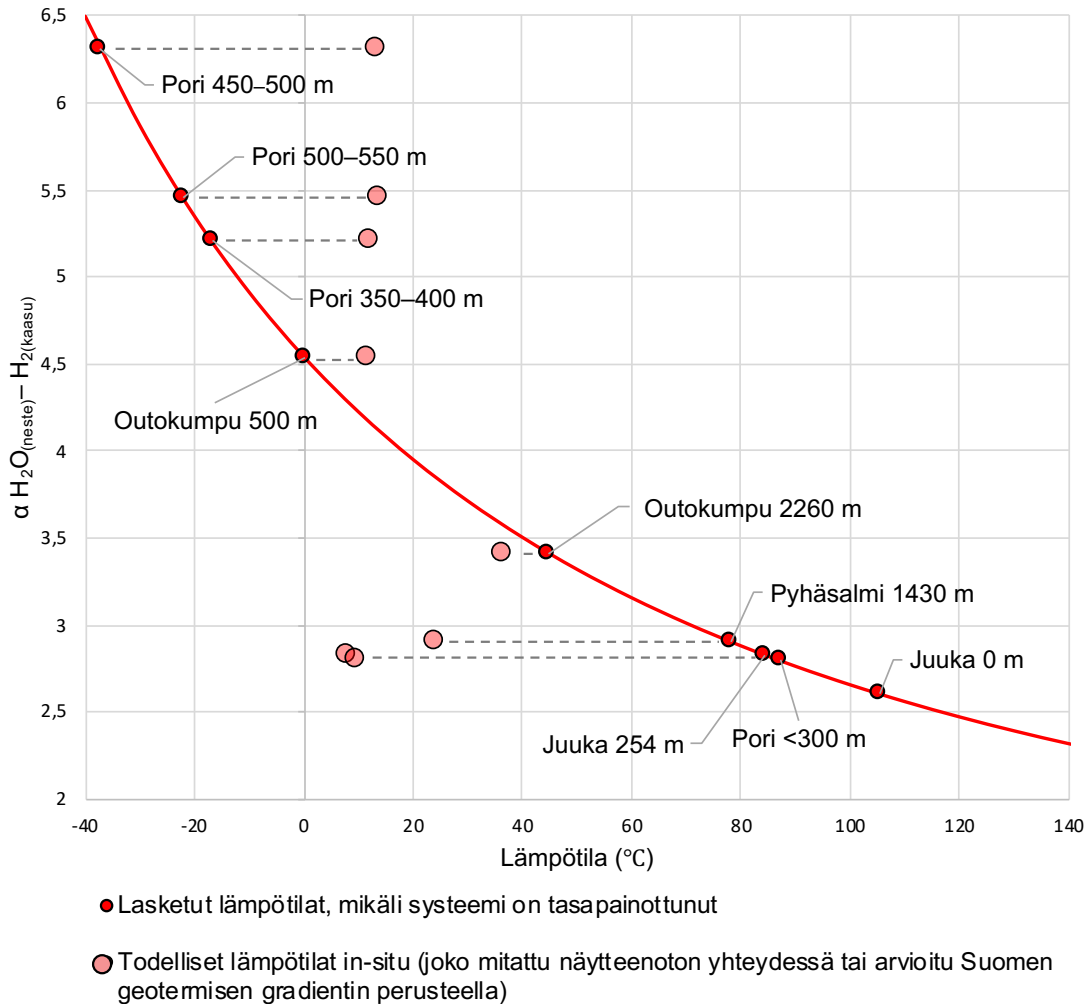
Taulukko 5. Lasketut fraktioitumiskertoimet ( $\alpha$ ) ja teoreettinen tasapainoista fraktioitumista edustava lämpötila.

Sijainti	Näytteen syvyys (m)	$\delta^2\text{H}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ , VSMOW) (‰)	$\delta^2\text{H}$ ( $\text{H}_2$ , VSMOW) (‰)	T (°C, in situ)	$\alpha$	Teoreettinen lämpötila, jossa $\alpha$ ( $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ ) edustaisi tasapainottumista (°C)	Viite
Juuka	0	-7,6	-619	-	2,6	105	Sherwood Lollar et al. 1993b
Juuka	254	-7,6	-649	6,5* <sup>1</sup>	2,8	84	Sherwood Lollar et al. 1993b
Outokumpu	500	-82,9	-798	11,6	4,5	0	Kietäväinen et al. 2017
Outokumpu	2260	-68,7	-727	36,4	3,4	45	Kietäväinen et al. 2017
Outokumpu	2260	"	-771	36,4	"	"	Kietäväinen et al. 2017
Pori	<300	-46,3	-659	8–11* <sup>2</sup>	2,8	87	Sherwood Lollar et al. 1993a, 1993b
Pyhäsalmi	1430	-70,2	-680	24,0	2,9	78	Kietäväinen et al. 2017, Miettinen et al. 2015
Pyhäsalmi	1430	"	-736	24,0	"	"	Kietäväinen et al. 2017, Miettinen et al. 2015
Pori	350–400	-42,3	-816	~12* <sup>2</sup>	5,2	-17	Tämä tutkimus
Pori	450–500	-41,2	-848	~13,5* <sup>2</sup>	6,3	-37	Tämä tutkimus
Pori	500–550	-40,1	-824	~14* <sup>2</sup>	5,5	-22	Tämä tutkimus

1. Kukkonen (1986). 2. Kukkonen (1989)

Taulukon 6 data on visualisoitu Kuvaan 14  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -isotooppisysteemin tasapainottumisen arvioimisen helpottamista varten. Kuvaan on lisätty myös  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin tasapainoisen fraktioitumisen käyrä. Tutkimusaineiston ja Porin Pinomäen näytteiden fraktioitumiskertoimet  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemissä vaihtelivat välillä 2,8–6,3. Tulosten perusteella Outokummun syväkairareian 2260 m syvyydestä otettu näyte vaikuttaa edustavan parhaiten tasapainottumista näytteenottosyvyydessä vallitsevan lämpötilan suhteen. Suurimmassa osassa kairarei'istä tehdyistä analyyseistä erot ovat kuitenkin merkittäviä. Porin aikaisemman näytteenoton isotooppikoostumus antaa hyvin korkean lämpötila-arvon suhteessa näytteenottosyvyyden geotermiseen gradienttiin, jonka on tutkittu Porin Pinomäellä olevan n.  $15\text{ }^\circ\text{C km}^{-1}$  (Kukkonen 1986a). Tämän tutkimuksen analyyysin tulokset puolestaan antavat geotermiseen gradienttiin verrattuna alhaisempia arvoja. Myös Pyhäsalmen kairareian näytteen isotooppikoostumuksesta

laskettu lämpötila on melko korkea. On kuitenkin huomattava, että kun fraktioitumiskerroin kasvaa  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin tasapainoisessa fraktioitumisessa, niin myös virhemarginaali kasvaa (Pester et al. 2018).



Kuva 15. Kuvaajassa on vertailtu näytteistä ja aineistosta laskettuja tasapainoista fraktioitumista edustavia lämpötiloja paikan päältä mitattuihin lämpötiloihin tai Suomen geotermisestä gradientista arvioituihin in situ-lämpötiloihin. Juuan toisen näytteen ollessa 0 m syvyydestä in situ-lämpötiloihin liittyy niin paljon vaihtelua, että niitä ei ole laskettu kyseisestä näytteestä.

Kairarei'issä on vaihtelevasti hyvin vettä johtavia vyöhykkeitä ja vesi virtaa niissä myös vertikaalisesti (esim. Kukkonen 1986a). Tämän vuoksi veden lämpötila tietyllä syvyydellä voi olla eri kuin ympäröivän kallioperän geotermisen gradientti antaa olettaa varsinkin matalammissa syvyyksissä, joissa kalliopohjavesien virtaus on usein korkeampi (Ahonen et al. 2011; Kietäväinen et al. 2014). Luonnollisissa olosuhteissa voi lisäksi olla mukana isotooppireaktioita nopeuttavia katalyyttejä. Esim. mikrobiaineenvaihdunnan on todettu kiihdyttävän  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin tasapainottumista (Okumura et al. 2016; Pester

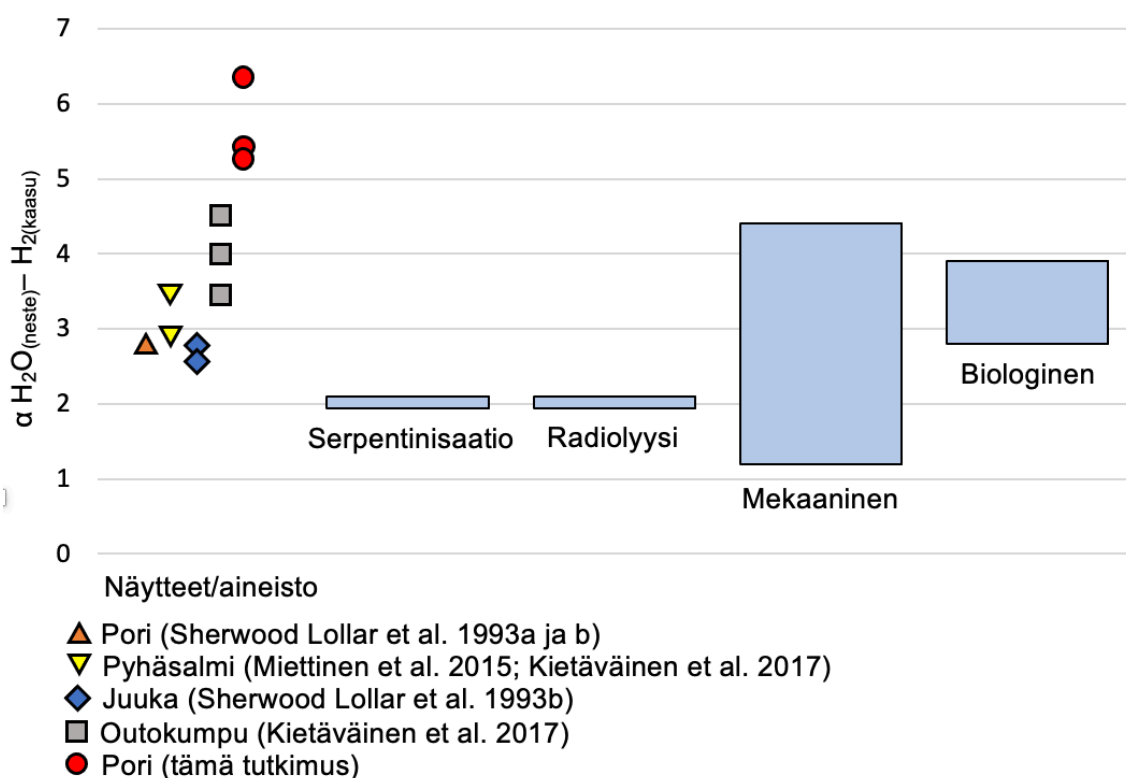
et al. 2018).  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin verrattain nopea tasapainottuminen muodostuukin ongelmaksi, koska vety on voinut syntyä ja akkulumoitua kallioperään hyvin pitkienkin ajanjaksojen aikana (Sherwood Lollar et al. 2007; Pester et al. 2018). Tämä tekijä pitää ottaa huomioon varsinkin, jos näytteen edustamien syväpohjavesien viipymä on pitkä, kuten ne yleensä ovat (Holland et al. 2013; Kietäväinen 2014). Sherwood Lollar et al. (2007) mukaan puhuttaessa viipymäajoiltaan tuhansia vuosia edustavista pohjavesistä voidaan laskennallisesti olettaa  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin tasapainottuneen uudelleen. Tällöin systeemin alkuperäisen fraktioitumisen antama mahdollinen informaatio vetyä tuottaneesta prosessista on menetetty. Lin et al. (2005) mukaan informaatio vedyn synnystä radiolyysin tuloksena säilyy vain  $\leq 10^3$  vuotta. Tämän voi approksimoida myös muihin vetyä tuottaviin prosesseihin.  $\geq 10^6$  Vuoden kuluttua vedyn isotooppikoostumus on saavuttanut tasapainon veden kanssa ja heijastaa siten vain sen hetkistä lämpötilaa näytteenottoympäristössä (Lin et al. 2005). Tämän tutkimuksen kairareikien vesien viipymäaikojen on todettu olevan hyvin pitkiä (Blomqvist et al. 1986; Kietäväinen et al. 2014). Tätä taustaa vasten on vaikea selittää, että miksi  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -isotooppisysteemi ei ole ehtinyt tasapainottua (Kuva 15). Sen vuoksi voidaan tulkita, että kairareikien kallioperässä tai siellä olevassa pohjavedessä saattaa esiintyä aktiivisia prosesseja, kuten mahdollisesti vetykaasua muodostavia reaktioita.

#### 6.4. Vedyn isotooppikoostumusten vertailua vetyä tuottaviin prosesseihin

Vaikka  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -isotooppisysteemi tasapainottuukin verrattain nopeasti varsinkin mikrobitoiminnan katalysoimana, niin tämän tutkimuksen kairarei'illä ei tasapainottumisesta ole viitteitä Kuvan 15 perusteella, paitsi Outokummussa. Jos kairareikien olosuhteissa esiintyy aktiivisia vetyä tuottavia prosesseja, niin vetykaasun isotooppikoostumus tai  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemistä laskettava fraktioitumiskerroin voi mahdollisesti auttaa tunnistamaan nämä. Tämä edellyttää tietenkin, että vetyä tuottavilla prosesseilla on yksilöivä ja tunnistettava vaikutus vedyn isotooppifraktioitumiseen. Erilaisten prosessien vaikutusta vetykaasun isotooppikoostumukseen ja  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin fraktioitumiseen onkin tutkittu maailmalla sekä luonnossa että laboratorio-olosuhteissa. On mahdollista, että erilaiset vetyä tuottavat prosessit voivat tuottaa hyvin lähellä toisiaan olevia isotooppiarvoja tai fraktioitumiskertoimia ja tämä voi rajoittaa vedyn isotooppitutkimusten tulosten käytettävyyttä vedyn alkuperän selvittämiseen.

Tämän tutkimuksen syväkairareikien vedyn isotooppikoostumus vaihteli niin, että vähiten  $^2\text{H}$  suhteen köyhtyneet arvot on mitattu Juuassa (-619 ‰) ja eniten köyhtyneet kesällä 2019 Porin Pinomäellä (-848 ‰) (Taulukko 6). Jos tuloksia verrataan muualla maailmalla tehtyihin mittauksiin ja kokeisiin, niin voidaan mahdollisesti saada laajempi konteksti, joka voi auttaa tulkitsemaan vedyn alkuperää (Kuva 16). Japanissa Yamasaskin siirrosvyöhykkeellä vedyn on esitetty syntyvän mekaanisesti murskaantuneen kiviaineksen ja pohjaveden reagoidessa keskenään ja syntyneen vetykaasun isotooppikoostumus on vaihdellut -770...-470 ‰ (Kita et al. 1980).  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin fraktioitumiskertoimiksi samassa tutkimuksessa saatiin 1,2–4,4. Radiolyysin kautta syntyneen vedyn isotooppikoostumuksia on tutkinut laboratorio-olosuhteissa Lin et al. (2005) saaden tulokseksi -348...-539 ‰ ja fraktioitumiskertoimiksi 1,94–2,1. Tosin tämä koe ei vastaa luonnollisia olosuhteita, joissa tapahtuisi myös uudelleen tasapainottumista vanhemman pohjaveden kanssa, minkä tuloksena vety köyhtyisi edelleen  $^2\text{H}$  suhteen (Sherwood Lollar 2006). Serpentinisaatiossa syntyneen vedyn isotooppikoostumusta ei ole laboratorio-olosuhteissa tutkittu, mutta eräissä aikaisemmissa tutkimuksissa on kuitenkin esitetty kallioperässä havaitun vedyn syntyneen todennäköisesti serpentinisaatiossa mm. paikallisen ultramafisen litologian vuoksi. Näissä tutkimuksissa vedyn isotooppikoostumuksen arvoiksi on saatu Kansasin serpentiiniittimuodostumasta -740...-836 ‰ (Coveney et al. 1987) ja Omanin ofioliitista -697...-714 ‰ (Neal ja Stanger 1983). Esim. Coveney et al. (1987) arvioi kuitenkin  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin tasapainottuneen, joten fraktioitumiskertoimen laskeminen serpentinisaatiolle ei tässä tapauksessa antaisi käyttökelpoista informaatiota. Lin et al. (2005) arvioi serpentinisaation aiheuttaman fraktioitumisen reaktiossa syntyvään vetykaasuun vastaavan radiolyysia ja sitä on myös käytetty Kuvassa 16 serpentinisaatiolle. Biologisissa prosesseissa syntyneen vedyn isotooppikoostumusta on analysoinut mm. Walter et al. (2011) laboratoriokokeissa, joiden tulokset vaihtelivat välillä -664...-758 ‰. Fraktioitumiskertoimiksi tutkimuksessa saatiin 2,8–3,9. Samassa kokeessa *clostridium acetobutylicum* -bakteerin fermentaatiossa 37 °C lämpötilassa tuottaman vedyn isotooppikoostumus oli -741 ‰. Vetyisotooppien mittauksia kallioperän kaasuista ei ole kuitenkaan tehty kovinkaan paljoa tähän asti maailmalla ja joillakin alueilla on ollut myös merkittäviä sisäisiä vaihteluja (Sano et al. 1993).

Edellä mainitut prosessit voivat tuottaa siis osittain hyvin samanlaisia arvoja vedyn isotooppikoostumukselle ja  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin fraktioitumiskertoimelle, mikä ilmenee myös Kuvasta 16. Varsinkin serpentinisaaation ja radiolyysin samankaltaisiksi ehdotetut arvot voivat tuottaa hankaluuksia vedyn alkuperän tulkintaan, koska näitä reaktioita on monissa tutkimuksissa pidetty todennäköisimpinä vetyä kallioperään tuottavina prosesseina (esim. Warr et al. 2019). Kuvaan 16 on myös lisätty tämän tutkimuksen kairareikien aineistosta ja vetykaasunäytteistä lasketut fraktioitumiskertoimet  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  isotooppisysteemissä.



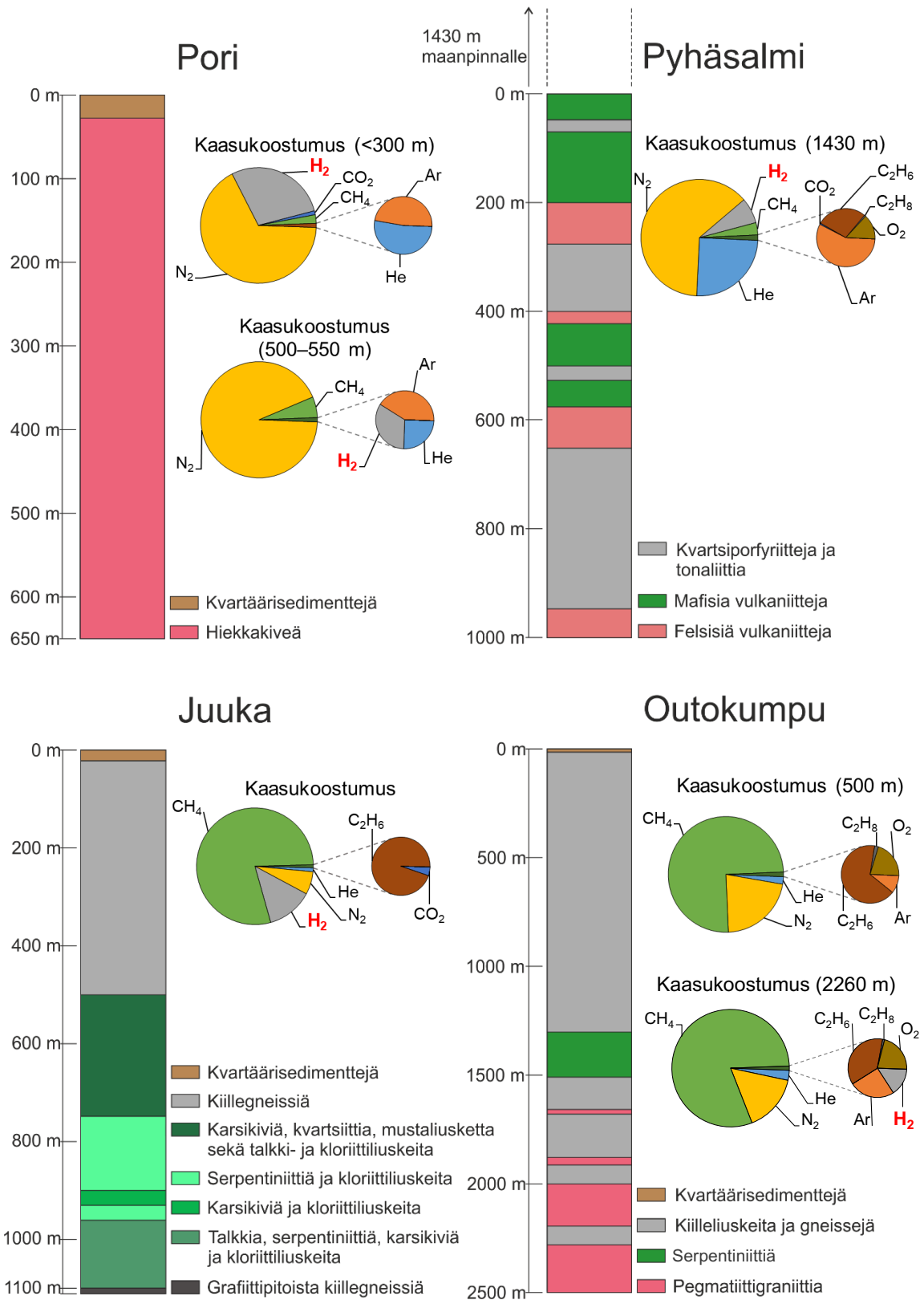
Kuva 16. Tutkimuksen näytteistä laskettujen fraktioitumiskertoimien  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemissä vertailua vetyä tuottavien prosessien ehdotettuihin fraktioitumiskertoimiin. Osa kuvan prosessien arvoista perustuu luonnossa mitattuihin arvoihin, osa taas laboratoriokokeisiin. Lin et al. (2005) on tutkinut radiolyysin vaikutusta  $\text{H}_2$  fraktioitumiseen ja arvioi myös serpentinisaaation aiheuttaman fraktioitumisen vastaavan radiolyysiä, vaikka suoria tutkimuksia serpentinisaaation vaikutuksesta vedyn koostumukseen ei olekaan tehty. Mekaanisten prosessien vaikutusta on tutkinut Kita et al. (1980) ja biologisia prosesseja Walter (2011).

Tutkimusaineiston ja näytteiden fraktioitumiskertoimissa on havaittavissa selkeä klusteroituminen välillä 2,5–3. Kuvasta havainnollistuu, että tämän tutkimuksen

käsittelymien kairareikien vedyn fraktioituminen ei vastaa ainakaan suoraan mitään vetyä tuottavaa prosessia. Arvot eivät kuitenkaan eroa paljoa radiolyysistä (ja serpentinisatiosta), joita tyypillisesti pidetään vartenotettavimpina vetyä tuottavina prosesseina. On kuitenkin huomioitava, että syntynyt vetykaasu on voinut aloittaa isotooppitasapainottumisen pohjaveden suhteen ja siksi fraktioitumiskertoimien ei voida olettaa vastaavan täsmälleen toisiaan edes sellaisessa optimaalisessa tilanteessa, jossa vetyä synnyttävien prosessien aiheuttama fraktioituminen  $H_2O-H_2$  -systeemissä tiedettäisiin äärimmäisen tarkasti. Varsinkin fraktioitumiskertoimista välillä 2–3 (johon myös tämän tutkielman tuloksia osuu) on vaikea tehdä johtopäätöksiä sitä synnyttäneestä prosessista, koska eri prosessien tuottamat fraktioitumiskertoimet ovat lähellä toisiaan. Mm. tämän vuoksi vetyyn sovellettaviin isotooppigeokemiallisiin menetelmiin vedyn alkuperän selvittämiseksi liittyy paljon epävarmuuksia myös optimaalisimmissa tapauksissa, joissa tiedettäisiinkin syntyneen vedyn olevan niin tuoretta, että se ei olisi ehtinyt altistua tasapainottumiselle tai myöhemmille isotooppifraktioitumista aiheuttaville prosesseille.

### **6.5. Tulkintoja kairareikien veteen liunneen vedyn alkuperästä eri syntyprosessien näkökulmasta**

Kuvassa 17 on esitetty eri kaasujen suhteellisen tilavuudet tutkimuksen kairareikien vedessä sekä kairareikien kivilajiprofiilit. Jos näitä verrataan keskenään, niin havaitaan, että ainakaan mitään suoraa korrelaatiota ei ole havaittavissa. Korrelaatiota ei myöskään juurikaan löydy, vaikka tutkimuksen kairareikien kallioperän litologioita verrattaisiin Taulukossa 5 esitettyyn dataan tämän tutkimuksen vedyn isotooppikoostumuksista tai fraktioitumiskertoimista. Tutkimuksen kairarei’istä Pyhäsalmissa (Miettinen et al. 2015) ja Outokummussa (Itävaara et al. 2015; Purkamo et al. 2016) suoritettut tutkimukset ovat paljastaneet mikrobiekosysteemien olemassaolon ja ei voida sulkea pois mahdollisuutta, että mikrobit kuluttaisivat vetyä energialähteenään. Myös abioottiset prosessit voivat kuluttaa vetyä. Tällaiset tekijät voivat olla yksi syy hyvin vaihteleviin vedyn suhteellisiin tilavuuksiin kairareikien pohjavesiin liunneissa kaasuissa.



Kuva 17. Tutkimuksen kairareikien litologiaprofiilien vertailua niiden vesiin liuenneiden kaasujen suhteellisiin tilavuuksiin.

Varsinkaan Juuan, Pyhäsalmen ja Porin Pinomäen aikaisemman näytteenoton (Sherwood Lollar et al. 1993a ja b) lasketut fraktioitumiskertoimet eivät eroa merkittävästi (Lin et al. (2005) laboratorionkokeissa radiolyysin tuottaman fraktioitumisten arvoista (Kuva 16) ja ainakaan tämän perusteella radiolyysiä ei voi sulkea pois vetykaasun alkulähteenä näiden kairareikien kallioperässä. Kesän 2019 näytteenoton tulokset Porista olivat sen sijaan huomattavan kaukana Lin et al. (2005) saamista arvoista huolimatta Porin kairareian felsisestä ja muiden kairareikien kallioperään verrattuna huokoisesta hiekkakivestä. Warr et al. (2019) tutkimusten perusteella yleensä felsisen litologian omaavilla alueilla vedyn synty painottuu radiolyysiin serpentisaation sijaan, jälkimmäisen vaikutus on puolestaan vähäinen. Yksi tarkastelutapa arvioida radiolyysin osuutta vedyn alkuperäksi on tarkastella vedyn ja heliumin suhdetta. Warr et al. (2019) mukaan matalaa  $H_2/He$  suhdetta voidaan pitää indikaattorina radiolyysistä vedyn alkuperänä. Tämän tutkimuksen kairareijistä Pyhäsalmissa ja Outokummussa kyseinen suhde olikin erittäin matala (Taulukko 1) (Kuva 17). Vaikka kyseiset kairareijat sijaitsevatkin paljon mafisia mineraaleja omaavan svekokarjalaisen orogeenin alueella, niin kummatkin kairareijat myös lävistävät paksuja graniittisten kivien kerroksia (Kuva 17). Kesän 2019 näytteenotossa Porin kairareijällä  $H_2/He$  -suhde oli suhteellisen matala, mikä voisi tukea radiolyysihypoteesia. Myös kallioperän sisältämien radioaktiivisten alkuaineiden määriä selvittämällä voi arvioida radiolyysin osuutta vedyn tuotannossa. Satakunnan hiekkakiven uraanipitoisuudet ovat osoittautuneet hyvin mataliksi tai alle määritysrajojen (Appelqvist 1987; Niemelä 2014), vaikka Appelqvist (1987) tutkimuksissa toriumia olikin merkittäviä pitoisuuksia (6–59 ppm). Yleisesti ottaen hiekkakivien radioaktiivisten alkuaineiden, kuten uraanin pitoisuuksien on todettu olevan hyvin vaihtelevia (Wedepohl 1978a). Juuan kairareijällä voidaan olettaa radiolyysin merkityksen vedyn synnyssä olevan hyvin vähäistä, koska radioaktiivisten metallien pitoisuudet ovat hyvin pieniä ultramafisissa kivissä (Wedepohl 1978a). Toisaalta Juuan kairareikä leikkaa mustaliuskeita, joissa esim. uraanipitoisuus voi nousta hyvinkin korkeaksi. Kallioperän huokoisuuden arviointi tarjoaa vielä yhden näkökulman radiolyysin arviointiin, koska alfasäteilyn lyhyen kantomatkan vuoksi korkea huokoisuus on radiolyysin tehokkaan toiminnan edellytys. Tarkempia analyyseja tämän tutkielman kairareikien kivilajien huokoisuudesta ei ollut saatavilla, mutta esim. hiekkakiven huokoisuus on tyypillisesti korkeampi kiteisiin kivilajeihin verrattuna. Kivekäs (1994) huokoisuustutkimusten



perusteella Satakunnan hiekkakiven huokoisuus on kuitenkin suhteellisen vähäinen (1-7 %) vrt. tyypilliseen hiekkakivien huokoisuuteen (10–40 %) (esim. Coneybeare 1967). Syynä matalaan huokoisuuteen on luultavasti Satakunnan jotunisen hiekkakiven korkea ikä, koska hiekkakiven huokoisuus tyypillisesti heikkenee iän kasvaessa (Solismaa 2009).

Mikäli vedyn pääasiallinen lähde kallioperässä olisi serpentinisatio, niin vedyn esiintymisen pitäisi rajautua alueille, joiden litologioissa painottuu ultramafiset mineraalit (esim. Sherwood Lollar et al. 2014). Tämän tutkimuksen suurimmat suhteelliset vedyn tilavuudet kairareikien veteen liuenneissa kaasuissa mitattiin Pyhäsalmen ja Juuan kairarei'illä ja kumpikin kairareikä myös lävistää suhteellisesti eniten mafisia kivilajeja (Kuva 17), joten ainakin tässä tarkastelussa korrelaatio oli havaittavissa. Juuan kairareiän vedessä on mitattu erityisen korkea veden pH arvo (10), mikä on liitetty aikaisemmissa tutkimuksissa aktiiviseen serpentinisatioon (esim. Schrenk et al. 2013). Sherwood Lollar et al. (2014) ja Warr et al. (2019) mukaan ultramafisia kivilajeja käsittävillä prekambriksen kallioperän alueilla, kuten ofioliittikomplekseissa serpentinisatation kontribuutio vedyn syntyyn onkin paikallisesti huomattavasti radiolyysiä suurempi. Vedyn ja heliumin keskinäisen suhteen tarkastelu on yksi keino arvioida edellä mainittua käsitystä. Juuassa  $H_2/He$  -suhde on korkea (Taulukko 1) (Kuva 17), jonka voi tulkita sulkevan ainakin radiolyysin pois (Warr et al. 2019) vedyn alkulähteenä. Juuan kairareiästä mitatut  $H_2O-H_2$  -systemin fraktioitumiskertoimet myös osuvat hyvin lähelle Lin et al. (2005) arvioimaa tulosta serpentinisatation aiheuttamalle fraktioitumiselle (Kuva 16). Juuan lisäksi Outokummun syväkairareikä sijaitsee mafisella Pohjois-Karjalan liuskevyöhykkeellä (ja maantieteellisesti lähellä Juukaa), mutta mitatut vetypitoisuudet olivat pienempiä. Tosin myös Outokummun kaasunäyteaineistossa oli korkeita pitoisuuksia (38 %) vedylle melkein samassa syvyydessä, kuin mistä vedyn isotooppikoostumusanalyysiä varten otetut näytteet otettiin. Huolimatta Outokummun kairareiän suuresta syvyydestä se lävistää ultramafista ofioliittikompleksia verrattain lyhyen matkaa, mikä voisi selittää tuloksia. Porin jotunisen hiekkakiven protoliitteina on tutkittu olleen hyvin felsiset kivet (Pokki et al. 2013), joten serpentinisatation yhteyttä vedyn syntymiseen olisi vaikea perustella. Myös aikaisemmin tehdyt kokeet ovat osoittaneet, että hiekkakiven vedyn tuotantopotentiaali on olematon (Stevens ja McKinley 1995). Porista mitatut pH arvot ovat lisäksi muita kairareikiä alhaisempia (Liite 1). Tosin myös siellä mitattiin korkeampia arvoja matalammissa syvyyksissä (Kuva 9) (Liite 1). Ainoa serpentinisatatiohypoteesiä tukeva mahdollisuus olisi, että kairareiän veteen liuenut vety

liittyisi Satakunnan hiekkakivialuetta leikkaaviin mafisiin diabaasijuoniin. Vastaavaa on havaittu Kiinassa, jossa Hao et al. (2020) tulkinnan mukaan vety on syntynyt paikallisesti basalttisissa kivissä serpentinisaaotiossa ja sen jälkeen kulkeutunut muutaman km päässä sijaitsevaan hiekkakiveen. Porin Pinomäen kairareiän vesien horisontaalista virtaussuuntaa tai mahdollista kontaktia diabaasijuonien kanssa ei saatu selville tässä tutkimuksissa (eikä ole saatu aikaisemmissakaan), joten teoriaa ei voi arvioida tarkemmin. Hiekkakiven huokoisuuden ollessa yleensä keskimäärin esim. kiteisiä kivilajeja korkeampi voi vedyn kulkeutumista sinne pitää hyvinkin mahdollisena, vaikka sitä synnyttävät prosessit eivät olisikaan aktiivisia itse hiekkakivessä. Kevyenä kaasuna vedyllä on korkea diffuusiotaipumus, jonka vuoksi sitä voi pitää muutenkin migraatiolle alttiina.

Tämän tutkimuksen kaikissa kairarei'issä vallitsi pääsääntöisesti pelkistävät olosuhteet; mitatut pH arvot olivat Poria lukuunottamatta yli 8 (Taulukko 1) (ja myös Porin kairareiän ylemmässä vesikerroksessa olosuhteet olivat alkaalisempia). Bartacek et al. (2007) mukaan optimaalisin pH arvo fermentaatiolle, kuten klostridi-bakteerien vedyn tuotannolle vaihtelee välillä 5,0–5,5. Toisaalta on kuitenkin bakteereja, joiden fermentaatioreaktioissa suurimmat vedyn määrät saavutetaan pH:n ollessa jopa 7,5. Jos vedyn määrät kuitenkin nousevat liian suuriksi, niin fermentaatioreaktion jatkuminen termodynaamisen reaktiotasapainon kannalta ei ole enää suotuisaa (esim. Lin et al. 2005). Outokummussa on havaittu esiintyvän klostridi-bakteereja (Purkamo et al. 2016). Tämä havainto antaa myös uuden näkökulman Kuvan 16 tulkitsemiseen, jossa Outokummun vedyn isotooppidatasta lasketut fraktioitumiskertoimet osuvat hyvin yhteen Walter et al. (2011) mikrobiperäiseen vetyyn liittyvien fraktioitumistulosten kanssa. On myös esitetty, että hyvin suolapitoisissa vesissä vetyä hyödyntävien mikrobiologisten prosessien toiminta on rajoittuneempaa (Ward et al. 2004; Onstott et al. 2006; Lollar et al. 2017). Tämän voisi olettaa tosin johtavan korrelaatioon vesien suolapitoisuuden ja vedyn määrien kanssa, mutta ainakin esim. Porin Pinomäen kairareiällä voidaan olettaa tapahtuvan bakteerien katalysoimaa sulfaatin pelkistystä kairareiän alemmassa vesikerroksessa (koska sulfaatin pitoisuudet laskevat), vaikka vesikerroksen veden suolapitoisuus onkin huomattavan korkea.

Suurimman osan tämän tutkimuksen aineiston ja näytteiden vetykaasun  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin fraktioitumiskertoimista sijoittui Kuvassa 16 Kita et al. (1980) saamien

fraktioitumisarvojen alueelle. Koska mekaanisessa rasituksessa syntyvän vedyn isotooppikoostumus ei vaikuta saavan erityisen rajattuja arvoja isotooppifraktioitumisen suhteen, niin johtopäätösten kanssa on kuitenkin syytä varovaisuuteen. Verrattuna esim. Kita et al. (1980) tutkimusympäristöön aktiivisella subduktiovyöhykkeellä sijaitsevassa Japanissa, mekaanisessa rasituksessa syntyvän vedyn mahdollisuus Suomessa lienee huomattavasti pienempi stabiilin prekambriksen kallioperän vuoksi. Mekaanisesti syntyvän vedyn esiintymisen onkin todettu aikaisemmin painottuvan lähinnä tektonisesti aktiivisille alueille (Kita et al. 1980). Suomessakin on kuitenkin mekaanisia tekijöitä, jotka voivat murskata kiveä, kuten mm. jääkauden kallioperään aiheuttamien jännitteiden vuoksi tapahtuvat postglasiaaliset siirrokset ja ihmisen suorittama kallioperän louhinta. Toisaalta vuosikymmenien mittaisilla aikaväleillä ei ole havaittu vaihteluja vedyn määrissä esim. kaivosympäristöissä, joten ainakaan ihmisen harjoittamalla kallion louhinnalla ei välttämättä ole suurta vaikutusta vedyn syntymiseen mekaanisissa prosesseissa (Lollar et al. 2019).

## 7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Porin Pinomäen kairareiästä otettujen vesinäytteiden veteen liuenneiden aineiden ja veden stabiilien isotooppien koostumus vahvistivat aikaisemmin saadut tulokset kahdesta toisistaan selkeästi eroavasta vesikerroksesta. Sen sijaan vedyn suhteellinen osuus kaasujen tilavuuksista ja vedyn isotooppikoostumus erosivat huomattavasti aiemmista analyyseistä. Syynä havaittuun vedyn pieneen osuuteen voi olla esim. sen kuluminen sulfaatin pelkistämiseen, koska veden sulfaattipitoisuus määrä putosi syvemmälle mentäessä.

Pinomäen kairareiän veteen liennut vetykaasu oli isotooppikoostumuksen perusteella hyvin köyhtynyttä  $^2\text{H}$  suhteen ja siitä lasketun  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin fraktioitumiskertoimen ja lämpötila-arvojen perusteella vetykaasu ei ole tasapainottunut pohjaveden suhteen, kun tarkastelleen näytteenotto-syvyyksillä vallitsevaa lämpötilaa paikallisen geotermisen gradientin avulla. Myöskään muiden tämän tutkimuksen kairareikien  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemi ei ollut tasapainottunut lukuun ottamatta Outokumpua.  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemi tasapainottuu suhteellisen nopeasti geologisella aikavälillä ja jotkin prosessit, kuten mikrobitoiminta voivat kiihdyttää sitä. Tämän vuoksi tutkimuksen kairareikien epätasapainoa voi pitää yllättävänä, koska syvien kalliopohjavesien

viipymääjat kuitenkin mitataan jopa miljoonissa vuosissa. Toisaalta koska tulosten perusteella suurin osa kairareikien vetynäytteistä ei ole tasapainottunut, niin jonkin aktiivisen geokemiallinen prosessin voidaan olettaa vaikuttavan vetykaasun koostumukseen tai mahdollisesti tuottavan uutta vetyä kallioperässä. Vaikka kirjallisuuden avulla suoritettiin perusteellinen katsaus erilaisiin vetyä synnyttäviin prosesseihin ja niiden aiheuttamaan fraktioitumiseen vedyn isotooppikoostumuksessa, niin selkeää yhteyttä tämän tutkimuksen kairareikien vetykaasun fraktioitumisen kanssa ei kuitenkaan löytynyt. Moni aineistosta laskettu  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin fraktioitumiskerroin osuu välille 2,6–3, joka ei kuitenkaan suoraan vastaa tieteellisissä julkaisuissa ehdotettuja prosesseja. Osaltaan haasteita toi myös se, että erilaiset vetyä synnyttävät prosessit saattavat tuottaa melko samanlaisia fraktioitumiskertoimia. Vedyn isotooppikoostumuksen selvittämisen tarjoaakin tämän tutkielman tulosten valossa melko rajatusti informaatiota vedyn alkuperästä edes tapauksissa, joissa  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemi ei ole ehtinyt tasapainottua tai altistua myöhemmille isotooppifraktioitumista aiheuttaville prosesseille.

Pyhäsalmen ja Juuan kairarei'illä, jotka lävistävät tutkimuksen kairarei'istä eniten mafisia kivilajeja, on myös mitattu suurimmat suhteelliset vetypitoisuudet kaasunäytteistä. Tämän perusteella yhteys vedyn määrillä ja ultramafisella kallioperässä kyettiin havaitsemaan, vaikka selkeää signaalia vedyn alkuperästä vedyn suhteellisten tilavuuksien vertaamisella paikalliseen litologiaan ei kuitenkaan saatu. Serpentinisaatiota vedyn alkulähteeksi tukee erityisesti Juuassa vedestä mitattu korkea pH, korkea  $\text{H}_2/\text{He}$  -suhde ja vedyn korkeat suhteelliset pitoisuudet. Lisäksi Juuan näytteistä lasketut  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin fraktioitumiskertoimet osuivat melko lähelle serpentinisaation arvioitua vetykaasussa aiheuttamaa fraktioitumista. Outokummussa vetyisotooppiaineiston fraktioitumiskertoimet vastasivat tutkimuksia mikrobitoiminnan aiheuttamasta fraktioitumisesta vedyn koostumuksessa. Koska Outokummun kairareiässä on myös havaittu esiintyvän vedyn tuotantoon yhdistettyjä klostridi-bakteereja, niin ei voida poissulkea ajatusta, että vety voisi myös olla biologista alkuperää. Sen sijaan muissa kairarei'issä ei havaittu selkeää korrelaatiota kallioperän litologian ja vedyn isotooppikoostumuksen tai  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  -systeemin fraktioitumiskertoimien välillä. Vaikka Porin kairareiän hiekkakivellä on radiolyysiä puoltavia ominaisuuksia, kuten kiteisiä kivilajeja korkeampi huokoisuus ja felsinen litologia, niin näytteistä lasketut fraktioitumiskertoimet olivat kaukana Lin et al. (2005) esittämistä arvoista.

Näytteenotto syvistä ja kapeista kalliopohjavesistä on haastavaa. Syväkairareitit ovat usein hyvin kapeita, jonka vuoksi näytteiden tilavuudet jäävät pieniksi. Varsinkin kaasunäytteiden siirto letkusta näytepulloihin on alkuperäisten olosuhteiden säilyttämisen ja kontaminaation välttämisen kannalta kriittinen vaihe. Kallioperässä esiintyvän vedyn tutkimustulosten niukkuuden vuoksi vetynäytteenottoja olisi hyvä saada enemmän ja erilaisen litologian omaavilta alueilta mm. tulosten edustavuuden varmistamiseksi. Vedyn isotooppikoostumusanalyysien ja suhteellisten kaasutilavuuksien lisäksi absoluuttisia vedyn moolimääriä olisi hyödyllistä mitata. Myös vetyä tuottavien prosessien tarkemmalla tutkimisella ja analysoinnilla laboratorio-olosuhteissa vaikkapa tarkoitusta varten kehitettävillä tutkimusreaktoreilla olisi tieteellistä hyötyä.

## 8. KIITOKSET

Haluan kiittää kansallisen ydinjätehuollon tutkimusohjelmaa (KYT2022) sekä Geologian tutkimuskeskusta tämän tutkimuksen rahoittamisesta. Erityiset kiitokset haluan antaa Riikka Kietäväiselle ja Kirsti Korkka-Niemelle, joiden antama ohjaus ja neuvot olivat korvaamattomia tätä tutkielmaa kirjoitettaessa. Kiitokset Riikan lisäksi Lasse Ahoselle ja Malin Bombergille onnistuneen näytteenoton mahdollistamisesta Porin kenttäretkellä 2019. Jenni Kerästä haluan kiittää GTK:n Picarro-analysaattorin operoimisesta. Kiitokset myös GTK:n Espoon toimipaikan henkilökunnalle, jotka olivat hyvin avuliaita siellä työskennellessäni. Opiskelijatovereiden henkisen tuen merkitystä ei voi kylliksi korostaa gradun kirjoittamisessa ja lisäksi haluan välittää kiitokset myös muille kavereille ja perheenjäsenille, joiden kannustus piti motivaatiota yllä.

## 9. VIITELUETTELO

- Aatos, S., Konnunaho, J. ja Makkonen, H. 2018. Outokumpu-assosiaation Ni-(Cu-Co) - malmipotentialin arvioinnin väliraportti. Geologian tutkimuskeskus, Raportti 61/2018, 18 s.
- Ahonen, L. 1992. Syvän kallioperän vedenjohtavuustutkimukset Palmotussa, Outokummussa, Porissa ja Ylivieskassa. Geologian tutkimuskeskus, Tiedonanto YST-80, 44 s.
- Ahonen, L., Kietäväinen, R., Kortelainen, N., Kukkonen, I.T., Pullinen, A., Toppi, T., Bomberg, M., Itävaara, M., Nousiainen, A., Nyyssönen, M. ja Öster, M. 2011. Hydrogeological characteristics of the Outokumpu deep drill hole. Geological Survey of Finland, Special Paper 51, 151–168.
- Ahonen, L. ja Kukkonen, I. 2009. Kaasut ja biokemian prosessit kallioperässä (KABIO-hanke): Vuosiraportti 2008, Geologian tutkimuskeskus, 22 s.
- Appelqvist, M. 1987. Satakunnan hiekkakiven kulta- ja uraanianalyysit. Geologian tutkimuskeskus, Raportti 2210, 5 s.

- Apps, J.A. 1985. Methane formation during hydrolysis by mafic rock. Lawrence Berkeley Lab. Annual Report 84, 13–17.
- Bartacek, J., Zabranska, J. ja Lens, P.N.L. 2007. Developments and constraints in fermentative hydrogen production. *Biofuels Bioproducts and Biorefining* 1, 201–214.
- Brazelton, W., Nelson, B., ja Schrenk, M. 2012. Metagenomic evidence for H<sub>2</sub> oxidation and H<sub>2</sub> production by serpentinite-hosted subsurface microbial communities. *Frontiers in Microbiology* 2, 268.
- Blomqvist, R., Lahtinen, R., Lahermo, P., Hakkarainen, V. ja Halonen, S. 1986. Kalliopohjavesien geokemia: tutkimustulokset syvistä kairareitistä vuonna 1986. Geologian tutkimuskeskus, Tiedonanto YST-53, 87 s.
- Blomqvist, R., Lahermo, P., Lahtinen, R. ja Halonen, S. 1987. Geochemical profiles of deep groundwater in Precambrian bedrock in Finland. Geological Survey of Finland, Report 58, 29 s.
- Blomqvist, R. 1999. Hydrogeochemistry of deep groundwaters in the central part of the Fennoscandian Shield. Geological Survey of Finland, Report YST-101, 41 s.
- Bonin, B., Colin, M., ja Dutfoy, A. 2000. Pressure building during the early stages of gas production in a radioactive waste repository. *Journal of Nuclear Materials* 281, 1–14.
- Bottomley, D.J. 1996. A review of theories on the origins of saline waters and brines in the Canadian Precambrian Shield. Atomic Energy Control Board, Report INFO--0631, 32 s.
- Carter, J., ja Barwick, V. 2011. Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry. Forensic Isotope Ratio Mass Spectrometry (FIRMS) Network, 48 s.
- Chapelle, F.H., O'Neill, K., Bradley, P.M., Methe, B.A., Ciuffo, S.A., Knobel, L.L. ja Lovely, D.R. 2002. A hydrogen-based subsurface microbial community dominated by methanogens. *Nature* 415, 312–315.
- Coneybeare, C.E.B. 1967. Influence of compaction on stratigraphic analysis. *Canadian Petroleum Geology Bulletin* 15, 331–345.
- Coplen, T.B., Böhlke, J.K., Bièvre, P.D., Ding, T., Holden, N., Hopple, J.A., Krouse, H.R., Lamberty, A., Peiser, H.S., Révész, K., Rieder, S.E., Rosman, K.J., Roth, E., Taylor, P., Vocke, R. ja Xiao, Y.K. 2002. Isotope-abundance variations of selected elements (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 74, 1987–2017.
- Coveney, R.M., Goebel, E.D., Zeller, E.J., Dreschhoff, G.A., ja Angino, E.E. 1987. Serpentinization and the origin of hydrogen gas in Kansas. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 71, 39–48.
- Craig, H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702–1703.
- Delogu, F. 2011. Hydrogen generation by mechanochemical reaction of quartz powders in water, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 15145–15152.
- Dubessy, J., Pagel, M., Beny, J.-M., Christensen, H., Hickel, B., Kosztolanyi, C., ja Poty, B. 1988. Radiolysis evidenced by H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-bearing fluid inclusions in three uranium deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1155–1167.
- Canfield, D.E., Kristensen, E. ja Thamdrup, B. 2005. Structure and growth of microbial populations. *Advances in Marine Biology* 48, 23–64.
- Edmunds W. M., Kay R. L. F., Miles D. L., and Cook J. M. (1987) The origin of saline groundwaters in the Cammenellis granite, Cornwall (UK): further evidence from minor and trace elements. Teoksessa: Fritz, P. ja Frape, S.K. (toim.) Saline water and gases in crystalline rocks. Special Paper 33. Geological Association of Canada, Memorial University, Newfoundland, 127–143.
- Elo, S. 1982. Satakunnan kallioperää koskevista gravimetrisista tutkimuksista. Geologian tutkimuskeskus, Raportti Q20/21/1982/1, 17 s.
- Etiöpe, G., Schoell, M., ja Hoşgörmez, H. 2011. Abiotic methane flux from the Chimaera seep and Tekirova ophiolites (Turkey): Understanding gas exhalation from low temperature serpentinization and implications for Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 310, 96–104.
- Evans, B.W. 2008. Control of the products of serpentinization by the Fe<sup>2+</sup>+Mg-1 exchange potential of olivine and orthopyroxene. *Journal of Petrology* 49, 1873–1887.
- Fang, J., ja Zhang, L. 2011. Exploring the deep biosphere. *Science China Earth Science* 54, 157–165.
- Frape, S.K. ja Fritz P. 1982. The chemistry and isotopic composition of saline groundwaters from the Sudbury Basin, Ontario. *Canadian Journal of Earth Sciences* 19, 645–661.

- Frape, S.K., Fritz, P. ja McNutt, R.H. 1984. Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian shield. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 1617–1627.
- Frape, S.K. ja Fritz P. 1987. Geochemical trends for groundwaters from the Canadian shield. Teoksessa: Fritz, P. ja Frape, S.K. (toim.) *Saline water and gases in crystalline rocks*. Special Paper 33. Geological Association of Canada, Memorial University, Newfoundland, 211–225.
- Frape, S.K., Blyth, A., Blomqvist, R., McNutt, R.H., Gascoyne, M. 2003. Deep fluids in the continents: II. Crystalline rocks. Teoksessa: Drever, J.I., Holland, H.D. ja Turekian, K.K. (toim.) *Surface and Ground Water, Weathering, and Soils*, Elsevier, Amsterdam, 541–580.
- Freeze, R.A., ja Cherry, J.A., 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall, New Jersey, 604 s.
- Halonen, S., Hakkarainen, V., Blomqvist, R., Lahermo, P. ja Lakomaa, T. 1990. Kalliopohjavesien geokemia: Tutkimustulokset syvästä kairareitistä vuosina 1987–1989. *Geologian tutkimuskeskus, Tiedonanto YST-65*, 6 s.
- Hao, Y., Pang, Z., Tian, J., Wang, Y., Li, Z., Li, L., ja Xing, L. 2020. Origin and evolution of hydrogen-rich gas discharges from a hot spring in the eastern coastal area of China. *Chemical Geology* 538, 119477.
- Haveman, S.A., Pedersen, K. ja Ruotsalainen, P. 1999. Distribution and metabolic diversity of microorganisms in deep igneous rock aquifers of Finland. *Geomicrobiology Journal* 16, 277–294.
- Heikkinen, N. 2016. Kaasujen liukoisuus Outokummun syväkairareian suolaisessa pohjavedessä. Pro gradu -tutkielma, Helsingin yliopisto, geotieteiden ja maantieteen laitos, 77 s.
- Hoefs, J. 2015. *Stable isotope geochemistry*. 7 laitos. Springer, Heidelberg, 389 s.
- Holland, G., Sherwood Lollar, B., Li, L., Lacrampe-Couloume G., Slater G.F. ja Ballentine C.J. 2013. Deep fracture fluids isolated in the crust since the Precambrian era. *Nature* 497, 357–360.
- Huhma, A., 1975. Kallioperäkartan selitykset, lehdet 4222, 4224 ja 4311, Outokummun, Polvijärven ja Sivakkavaaran kartta-alueiden kallioperä. Suomen geologinen kartta, 1:100 000, 151 s.
- Hyypä, J. 1984. Pohjaveden kemiallinen koostumus Suomen kallioperässä. *Geologian tutkimuskeskus, Raportti YJT-84-10*. 69 s.
- Hyypä, J. 1986. Kallioperän pohjaveden kemiallinen koostumus Suomessa ja muilla prekambrisilla kilpialueilla. *Geologian tutkimuskeskus, Raportti 2934*, 109 s.
- Itävaara, M., Nyyssönen, M., Kapanen, A., Nousiainen, A., Ahonen, L., ja Kukkonen, I. 2011. Characterization of bacterial diversity down to a depth of 1500 m in the Outokumpu deep borehole, Fennoscandian shield. *FEMS Microbiology Ecology* 77, 295–309.
- Jackson, B.E. ja McInerney, M.J. 2002. Anaerobic microbial metabolism can proceed close to thermodynamic limits. *Nature* 415, 454–456.
- Kietäväinen, R., Ahonen, L., Kukkonen, I., Hendriksson, N., Nyyssönen, M., ja Itävaara, M. 2013. Characterisation and isotopic evolution of saline waters of the Outokumpu deep drill hole, Finland – implications for water origin and deep terrestrial biosphere. *Applied Geochemistry* 32, 37–51.
- Kietäväinen, R., Ahonen, L., Kukkonen, L.T., Niedermann, S. ja Wiersberg, T., 2014. Noble gas residence times of saline waters within crystalline bedrock, Outokumpu Deep Drill Hole, Finland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 145, 159–174.
- Kietäväinen, R. 2017. Deep groundwater evolution at Outokumpu, eastern Finland: from meteoric water to saline gas rich fluid. PhD Thesis, Geological Survey of Finland, Espoo, 37 s.
- Kietäväinen, R. ja Purkamo L. 2015. The origin, source, and cycling of methane in deep crystalline rock biosphere. *Frontiers in Microbiology* 6, 725.
- Kietäväinen, R., Ahonen, L., Niinikoski, P., Nykänen, H., ja Kukkonen, I.T. 2017. Abiotic and biotic controls on methane formation down to 2.5 km depth within the Precambrian Fennoscandian Shield. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 202, 124–145.
- King, F., Lilja C., Pedersen, K., Pitkänen, P. ja Vähänen, M. 2012. An update of the state-of-the-art report on the corrosion of copper under expected conditions in a deep geologic repository. Posiva Oy, Raportti Posiva 2011-01, 252 s.
- Kita, I., Matsuo, S., Wakita, H. ja Nakamura, Y. 1980. D/H ratios of H<sub>2</sub> in soil gases as an indicator of fault movements, *Geochemical Journal* 14, 317–320.
- Kita, I., Matsuo, S. ja Wakita, H. 1982. H<sub>2</sub> generation by reaction between H<sub>2</sub>O and crushed rock: An experimental study on H<sub>2</sub> degassing from the active fault zone. *Journal of Geophysical Research* 87, 10789–10795.
- Kivekäs, L. 1994. Huokoisuusmääritykset. *Geologian tutkimuskeskus, Raportti N:O 3533*, 11 s.

- Klein, F., Grozeva, N.G., Seewald, J.S., McCollom, T.M., Humphris, S.E., Moskowitz, B., Berquo', T.S. ja Kahl, W.-A. 2015. Experimental constraints on fluid-rock reactions during incipient serpentinization of harzburgite. *American Mineralogist* 100, 991–1002.
- Kloppmann, W., Girard, J.-P. ja Négrel, P. 2002. Exotic stable isotope compositions of saline waters and brines from the crystalline basement. *Chemical Geology* 184, 49–70.
- Korsman, K. 1988. Tectono-metamorphic evolution of the Raahe-Ladoga zone, eastern Finland. *Geologinen tutkimuskeskus, Bulletin* 343, 96 s.
- Kortelainen, N. 2009. Isotopic composition of atmospheric precipitation and shallow groundwater in Olkiluoto: O-18, H-2 and H-3. Posiva Oy, Working report 2009-06, 23 s.
- Kukkonen, I. 1986a. Lämpötilamittauksia syvistä kairarei'istä. *Geologian tutkimuskeskus, Tiedonanto YST-54*, 24 s.
- Kukkonen, I. 1989. Terrestrial heat flow in Finland, the central Fennoscandian shield. *Geological Survey of Finland, Report YST-68*, 175 s.
- Kukkonen, I. 2000. Geothermal energy in Finland. *Proceedings World Geothermal Congress 2000, Kyushu-Tohoku, Japan, 28.05–10.6.2000*, 277–282.
- Kukkonen, I.T., Rath, V., Kivekäs, L., Šafanda, J. ja Čermák, V. 2011. Geothermal studies of the Outokumpu deep drill hole. *Geological Survey of Finland, Special Paper* 51, 181–198.
- Kähkönen, Y. 1998. Svekofenniset liuskealueet - merestä peruskallioksi. Teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, P. ja Rämö, T. (toim.) 1998. *Suomen Kallioperä 3000 vuosimiljoonaa*. Suomen Geologinen Seura r.y., Helsinki. 199–288.
- Lahermo, P. ja Kankainen, T. 1986. Elemental and isotopic geochemistry of brackish and saline groundwater in coastal areas of Finland. *fifth int. symp. on water-rock interaction, Iceland. extended abstracts*, 341–344.
- Lahermo, P., Ilmasti, M., Juntunen, R. ja Taka, M. 1990. Suomen geokemian atlas, osa 1: Suomen pohjavesien hydrogeokemiallinen kartoitus. *Geologian tutkimuskeskus, Espoo*, 66 s.
- Laine, E., Luukas, J., Mäki, T., Kousa, J., Ruotsalainen, A., Suppala, I., Imaña, M., Heinonen, S. ja Häkkinen, T. 2015. The Vihanti-Pyhäsalmi area. Teoksessa: Weihed, P. (toim.) 2015. *3D, 4D and Predictive modelling of Major Mineral Belts in Europe*. Springer International Publishing, Switzerland, 123–144.
- Lamminen, S. 1995. Kiven ja veden välinen vuorovaikutus erilaisissa kivilajiympäristöissä. *Geologinen tutkimuskeskus, Raportti YST-91*, 70 s.
- Le Caër, S. 2011. Water Radiolysis: influence of oxide surfaces on H<sub>2</sub> Production under ionizing radiation. *Water* 3, 235–253.
- Lin, L.-H., Slater, G.F., Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G. ja Onstott, T.C. 2005. The yield and isotopic composition of radiolytic H<sub>2</sub>, a potential energy source for the deep subsurface biosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 893–903.
- Lollar, G.S., Warr, O., Telling, J., Osburn, M.R. ja Sherwood Lollar, B. 2019. 'Follow the water': hydrogeochemical constraints on microbial investigations 2.4 km below surface at the Kidd Creek deep fluid and deep life observatory. *Geomicrobiology Journal* 36, 1–14.
- Mayhew, L.E., Ellison, E.T., McCollom, T.M., Trainor, T.P. ja Templeton, A.S. 2013. Hydrogen generation from low-temperature water–rock reactions. *Nature Geoscience* 6, 478–484.
- McCollom, T.M. ja Bach, W. 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 856–875.
- McCollom, T.M. ja Seewald, J.S. 2013. Serpentinites, hydrogen, and life. *Elements* 9, 129–134.
- Matinlassi, M. 2002. Geologinen ja kalliomekaaninen kartoitus Pyhäsalmen uudessa maanalaisessa kaivoksessa, Posiva Oy, Työraportti 2002–34, 38 s.
- Miettinen, H., Kietäväinen, R., Sohlberg, E., Numminen, M., Ahonen, L. ja Itävaara, M. 2015. Microbiome composition and geochemical characteristics of deep subsurface high-pressure environment, Pyhäsalmi mine Finland. *Frontiers in Microbiology* 6, 1203.
- Mottl, M., Komor, S.C., Fryer, P., ja Moyer, C. 2003. Deep-slab fluids fuel extremophilic Archaea on a Mariana forearc serpentinite mud volcano: Ocean Drilling Program Leg 195. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 4, 9009.
- Neal, C. ja Stanger, G. 1983. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth and Planetary Science Letters* 66, 315–320.



- Nealson, K.H., Inagaki F. ja Takai, K. 2005. Hydrogen-driven subsurface lithoautotrophic microbial ecosystems (SLiMEs): do they exist and why should we care? *Trends in microbiology* 13, 405–410.
- Neubeck, A., Duc, N.T., Bastviken, D., Crill, P. ja Holm N.G. 2011. Formation of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> by weathering of olivine at temperatures between 30 and 70 °C. *Geochemical Transactions* 12, 6–6.
- Ni, Y., Ma, Q., Ellis, G.S., Dai, J., Katz, B., Zhang, S., ja Tang, Y. 2011. Fundamental studies on kinetic isotope effect (KIE) of hydrogen isotope fractionation in natural gas systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 2696–2707.
- Niemelä, J. 2014. Yyterin eolisen aineksen provenanssi. Pro gradu -tutkielma, Helsingin yliopisto, geotieteiden ja maantieteen laitos, 72 s.
- Nurmi, P., Kukkonen, I., Lahermo, P., Salmi, M., ja Rahkola, P. 1985. Kalliopohjavesien geokemia: Alustavat tulokset syvistä kairareilistä Outokummun, Kerimäen, Paraisten ja Limingan alueelta. Geologian tutkimuskeskus, Raportti YST-50, 25 s.
- Nurmi, P. ja Kukkonen, I. 1986. A new technique for sampling water and gas from deep drill holes. *Canadian Journal of Earth Sciences* 23, 1450–1454.
- Nurmi, P., Kukkonen, I. ja Lahermo, P. 1988. Geochemistry and origin of saline groundwaters in the Fennoscandian shield. *Applied Geochemistry* 3, 185–203.
- Okumura, T., Kawagucci, S., Saito, Y., Matsui, Y., Takai, K., ja Imachi, H. 2016. Hydrogen and carbon isotope systematics in hydrogenotrophic methanogenesis under H<sub>2</sub>-limited and H<sub>2</sub>-enriched conditions: implications for the origin of methane and its isotopic diagnosis. *Progress in Earth and Planetary Science* 3, 1–19.
- Onstott, T.C. 2016. Deep life - the hunt for the hidden biology of Earth, Mars, and beyond. Princeton University Press, Princeton, 512 s.
- Pastina, B., ja LaVerne, J.A. 2001. Effect of molecular hydrogen on hydrogen peroxide in water radiolysis. *The Journal of Physical Chemistry A* 105, 9316–9322.
- Papunen, H. ja Vormaa, A. 1985. Nickel deposits in Finland, a review. Geological Survey of Finland, Bulletin 333, 123–144.
- Parkkinen, J. ja Reino, J. 1985. Nickel occurrences of the Outokumpu type at Vuonos and Keretti. Geological Survey of Finland, Bulletin 333, 178–188.
- Pedersen, K. 2000. Exploration of deep intraterrestrial microbial life: current perspectives. *FEMS Microbiology Letters* 185, 9–16.
- Pedersen, K. 2010. Analysis of copper corrosion in compacted bentonite clay as a function of clay density and growth conditions for sulfate-reducing bacteria. *Journal of Applied Microbiology* 108, 1094–1104.
- Pester, N.J., Conrad, M., Knauss, K., ja Depaolo, D. 2018. Kinetics of D/H isotope fractionation between molecular hydrogen and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 242, 191–212.
- Pitkänen, P. ja Partamies, S. 2007. Pohjaveteen liuenneiden kaasujen alkuperä ja geokemiallinen merkitys Olkiluodossa. Posiva Oy, Raportti Posiva 2007-04, 62.
- Pokki, J., Kohonen, J., Lahtinen, R., Rämö, O.T., ja Andersen, T. 2013. Petrology and provenance of the Mesoproterozoic Satakunta formation, SW Finland. Geological Survey of Finland, Report of investigation 204. 61 s.
- Posiva Oy. 2020. Loppusijoituksen perusteet. Sivulla vierailtu 7.10.2020. [http://www.posiva.fi/loppusijoitus/loppusijoituksen\\_perusteet#.X32VwmgzZaQ](http://www.posiva.fi/loppusijoitus/loppusijoituksen_perusteet#.X32VwmgzZaQ)
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Kelley, D.S. ja Olson, E.J. 2006. Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chemical Geology* 229, 331–343.
- Puranen, M. 1963. A geophysical investigation of the Satakunta sandstone area in South-western Finland. *Geoexploration* 1, 6–15.
- Purkamo, L., Bomberg, M., Nyyssönen, M., Kukkonen, I., Ahonen, L., ja Itävaara, M. 2015. Heterotrophic communities supplied by ancient organic carbon predominate in deep Fennoscandian bedrock fluids. *Microbial Ecology* 69, 319–332.
- Purkamo, L., Bomberg, M., Kietäväinen, R., Salavirta, H., Nyyssönen, M., Nupponen-Puputti, M., Ahonen, L., Kukkonen, I.T., ja Itävaara, M. 2016. Microbial co-occurrence patterns in deep Precambrian bedrock fracture fluids. *Biogeosciences* 13, 3091–3108.

- Richet, P., Bottinga, Y. ja Javoy M. 1977. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 5, 65–110.
- Roedder E. 1984. *Fluid Inclusions*. Mineralogical Society of America, Washington, DC. *Riv. Mineralogy* 12, 644pp.
- Ruskeenieniemi, T., Blomqvist, R., Lindberg, A., Ahonen L. ja Frape, S.K. 1996. Hydrogeochemistry of deep groundwaters of mafic and ultramafic rocks in Finland. Posiva Oy, Raportti Posiva-96-21, 123 s.
- Sano, Y., Urabe, A., Wakita, H. ja Wushiki, H. 1993. Origin of hydrogen-nitrogen gas seeps, Oman. *Applied Geochemistry* 8, 1–8.
- Saruwatari, K., Kameda, J. ja Tanaka, H. 2004. Generation of hydrogen ions and hydrogen gas in quartz–water crushing experiments: an example of chemical processes in active faults. *Physics and Chemistry of Minerals* 31, 176–182.
- Schrenk, M.O., Brazelton, W.J., ja Lang, S.Q. 2013. Serpentinization, carbon, and deep life. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 75, 575–606.
- Shangguan, Z. ja Huo, W. 2002.  $\delta D$  values of escaped  $H_2$  from hot springs at the Tengchong Rehai geothermal area and its origin. *Chinese Science Bulletin* 47, 148–151.
- Sherwood Lollar, B., Frape, S.K., Fritz, P., Macko, S.A., Welhan, J.A., Blomqvist, R. ja Lahermo, P.W. 1993a. Evidence for bacterially generated hydrocarbon gas in Canadian shield and Fennoscandian shield rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 5073–5085.
- Sherwood Lollar, B., Frape, S.K., Weise, S.M., Fritz, P., Macko, S.A. ja Welhan, J.A. 1993b. Abiogenic methanogenesis in crystalline rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 5087–5097.
- Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., Slater, G.F., Ward, J., Moser, D.P., Gihring, T.M., Lin, L.H. ja Onstott, T.C. 2006. Unravelling abiogenic and biogenic sources of methane in the Earth's deep subsurface. *Chemical Geology* 226, 328–339.
- Sherwood Lollar, B., Voglesonger, K.M., Lin, L.-H., Lacrampe-Couloume, G., Telling, J., Abrajano, T.A., Onstott, T.C., ja Pratt, L.M. 2007. Hydrogeologic controls on episodic  $H_2$  release from precambrian fractured rocks--energy for deep subsurface life on Earth and Mars. *Astrobiology* 7, 971–986.
- Sherwood Lollar, B. ja Ballentine, C.J. 2009. Insights into deep carbon derived from noble gases. *Nature Geoscience* 2, 543–547.
- Sherwood Lollar, B., Onstott, T.C., Lacrampe-Couloume, G. ja Ballentine, C.J. 2014. The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global  $H_2$  production. *Nature* 516, 379–382.
- Smith, N.J. 2002. It's time for explorationists to take hydrogen more seriously. *First Break* 20, 246–253.
- Simonen, A. ja Kouvo, O. 1955. Sandstones in Finland. *Bulletin de la Commission geo-logique de Finlande* 168, 57–83.
- Sokolnicki, M. ja Heikkinen, P. 2008. Difference flow measurements in Outokumpu Deep Hole OKUR2500. Posiva Oy, Working Report 2008–87, 36 s.
- Solismaa, L. 2009. Suomen merkittävimpien sedimenttikivimuodostumien CCS-soveltuvuus. Geologian tutkimuskeskus. Arkistoraportti K2.142/2009/56, 23 s.
- Stevens, T.O. ja McKinley, J.P. 1995. Lithoautotrophic microbial ecosystems in deep basalt aquifers. *Science* 270, 450–455.
- Stevens, T. 1997. Lithoautotrophy in the subsurface. *FEMS Microbiology Reviews* 20, 327–337.
- Suess, H.E. 1949. Das Gleichgewicht  $H_2 + HDO \rightleftharpoons HD + H_2O$  und die weiteren Austauschgleichgewichte im System  $H_2$ ,  $D_2$  and  $H_2O$ . *Z. Naturforsch* 4, 328–332.
- Trincherro, P., Román-Ross, G., Maia, F. ja Molinero, J. 2014. Posiva safety case hydrogeochemical evolution of the Olkiluoto site. Posiva Oy, Working Report 2014-09, 134 s.
- Twing, K., Brazelton, W., Kubo, M., Hyer, A.J., Cardace, D., Hoehler, T., McCollom, T., ja Schrenk, M. 2017. Serpentinization-influenced groundwater harbors extremely low diversity microbial communities adapted to high pH. *Frontiers in Microbiology* 8, 308.
- Vaasjoki, M. ja Sakko, M. 1988. The evolution of the Raahe-Ladoga zone in Finland: isotopic constraints. *Geological Survey of Finland, Bulletin* 343, 7–32.

- Vovk, I.F. 1987. Radiolytic salt enrichment and brine in the crystalline basement of the east European platform. Teoksessa: Fritz, P. ja Frape, S.K. (toim.) Saline water and gases in crystalline rocks. Geological Association of Canada, Special Paper 33, 197–210.
- Västi, K. 2011. Petrology of the drill hole R2500 at Outokumpu, eastern Finland – the deepest drill hole ever drilled in Finland. Geological Survey of Finland, Special Paper 51, 17–46.
- Wakita, H., Nakamura, Y., Kita, I., Fujii, N. ja Notsu, K. 1980. Hydrogen release: new indicator of fault activity. *Science* 210, 188–190.
- Walter, S., Laukenmann, S., Stams, A., Vollmer, M., Gleixner, G., ja Röckmann, T. 2011. The stable isotopic signature of biologically produced molecular hydrogen (H<sub>2</sub>). *Biogeosciences* 9, 4115–4123.
- Wang, J. ja Wan, W. 2009. Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 799–811.
- Ward, J.A., Slater, G.F., Moser, D., Lin, L.-H., Lacrampe-Couloume, G., Bonin, A.S., Davidson, M., Hall J.A., Mislouack, B., Bellamy, R.E.S., Onstott, T.C. ja Sherwood Lollar, B. 2004. Microbial hydrocarbon gases in the Witwatersrand Basin, South Africa: Implications for the deep biosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 3239–3250.
- Warr, O., Giunta, T., Ballentine, C.J. ja Sherwood Lollar, B. 2019. Mechanisms and rates of <sup>4</sup>He, <sup>40</sup>Ar, and H<sub>2</sub> production and accumulation in fracture fluids in Precambrian Shield environments. *Chemical Geology* 530, 119322.
- Wedepohl, K.H. 1978. *Handbook of Geochemistry II/5*. Springer-Verlag, Berliini, 442 s.

## LIITTEET

Liite 1. 2019 Porin Pinomäen näytteenoton kenttämittaukset. Happipitoisuus-, lämpötila- ja hapetus-pelkistyspotentiaalimittauksia ei voi pitää luotettavina, koska niitä ei mitattu alkuperäisessä syvyydessä/olosuhteissa.

Näyte	Syvyytäväli (m)	EC (mS cm <sup>-1</sup> )	pH	O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	T	
					(°C)	Eh (mV)
VE-REKI-2019-1.1	ylivuoto	5,45	8,15	0,025	7,8	112
VE-REKI-2019-2.1	0-100	5,97	8,07	4,62	13,0	
VE-REKI-2019-3.1	100-150	6,62	7,94	4,46	14,3	
VE-REKI-2019-4.1	150-200	7,71	7,78	4,55	18,4	
VE-REKI-2019-5.1	200-250	9,40	7,87	4,33	22,1	389
VE-REKI-2019-6.1	250-300	34,6	7,48	2,68	23,7	
VE-REKI-2019-7.1	300-350	106,1	7,16	2,93	21,4	
VE-REKI-2019-8.1	350-400	110,3	7,15	3,10	21,7	
VE-REKI-2019-9.1	400-450	112,8	7,06	2,73	14,7	
VE-REKI-2019-10.1	450-500	116,3	6,92	2,81	15,2	
VE-REKI-2019-11.1	500-550	125,8	7,02	2,55	18,9	
VE-REKI-2019-12.1	550-600	127,0	7,04	2,61	23,2	

Liite 2. Alkaliteetin titrauksen tulokset  $\text{CaCO}_3$  suhteen. Titraus suoritettiin pH arvoon 4,5.

Näyte	Syvyysväli	Alkaliteetti ( $\text{CaCO}_3$ ) (mg L <sup>-1</sup> )
VE-REKI-2019-1.1	ylivuoto	-
VE-REKI-2019-2.1	0–100	49,3
VE-REKI-2019-3.1	100–150	38,4
VE-REKI-2019-4.1	150–200	32,8
VE-REKI-2019-5.1	200–250	23,4
VE-REKI-2019-6.1	250–300	10,1
VE-REKI-2019-7.1	300–350	7,7
VE-REKI-2019-8.1	350–400	9,2
VE-REKI-2019-9.1	400–450	10,5
VE-REKI-2019-10.1	450–500	8,5
VE-REKI-2019-11.1	500–550	6,3
VE-REKI-2019-12.1	550–600	5,7

Liite 3. Veden stabiilien isotooppien koostumus. Näytteet analysoitiin GTK:n laboratoriossa. mittauserpävarmuus happianalyyseissä on  $\pm <0,1$  ‰ ja vetyanalyyseissä  $\pm <0,5$  ‰.

Näyte	Syvyysväli (m)	$\delta^2\text{H}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ , VSMOW) (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ , VSMOW) (‰)	$\delta^2\text{H}$ -ylijäämä ( $\text{H}_2\text{O}$ , VSMOW) (‰)
VE-REKI-2019-1.1	ylivuoto	-109,5	-14,86	9,4
VE-REKI-2019-2.1	0–100	-109,1	-14,78	9,1
VE-REKI-2019-3.1	100–150	-104,1	-14,16	9,2
VE-REKI-2019-4.1	150–200	-100,9	-13,66	8,4
VE-REKI-2019-5.1	200–250	-95,0	-13,00	9
VE-REKI-2019-6.1	250–300	-53,7	-9,11	19,2
VE-REKI-2019-7.1	300–350	-43,4	-8,15	21,8
VE-REKI-2019-8.1	350–400	-42,3	-8,13	22,7
VE-REKI-2019-9.1	400–450	-44,0	-8,15	21,2
VE-REKI-2019-10.1	450–500	-41,2	-8,08	23,4
VE-REKI-2019-11.1	500–550	-40,1	-7,96	23,6
VE-REKI-2019-12.1	550–600	-40,3	-7,99	23,6

Liite 4. Syvyysväliltä 500–550 m otetusta näytteestä (VE-REKI-11-1) mitatut suhteelliset kaasutilavuudet. Ensimmäisessä sarakkeessa on alkuperäiset kaasuanalyyysistä saanut tulokset, jotka hyvin todennäköisesti ovat kontaminoituneet ilmakehän kaasujen kanssa. Jälkimmäisessä sarakkeessa niiden vaikutus on laskettu pois. Tulokset saatu Saksasta Hydroisotopen laboratoriosta.

Kaasu	Yksikkö	Suhteellinen	Suhteellinen tilavuus
		tilavuus	kontaminaatiokorjauksen jälkeen
Typpi	%	86,6	93,1
Happi	%	6,7	0
Metaani	%	3,8	5,8
Argon	%	0,6	0,5
Vety	%	0,27	0,4
Helium	%	0,2	0,3
Hiilidioksidi	%	<0,1	
Etaani	vpm	59	
Propaani	vpm	1	
n-Butaani	vpm	1	
i-Butaani	vpm	<0,1	

Liite 5. Vetykaasun isotooppikoostumuksen lisäksi Hydroisotopen laboratoriossa analysoitiin Porin Pinomäen kairareian veteen liuenneen metaanin ja etaanin isotooppikoostumuksia.

		$\delta^2\text{H}$ ( $\text{H}_2$ , VSMOW)(‰)	$\delta^2\text{H}$ ( $\text{CH}_4$ , VPDB)(‰)	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CH}_4$ , VPDB)(‰)	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_2\text{H}_6$ , VPDB)(‰)
Mittausepävarmuus (‰)		± 15	± 10	± 1,5	± 0,5
Syvyysväli					
Näyte	(m)				
VE-REKI- 2019-8.1	350–400	-816	-290	-46,3	-39,5
VE-REKI- 2019-10.1	450–500	-848	-292	-48,9	-
VE-REKI- 2019-11.1	500–550	-824	-287	-47,7	-42
VE-REKI- 2019-12.1	550–600	-	-249	-45	-42

Liite 6. TVO:n laboratoriossa suoritettujen anionianalyysien tulokset. Käytettynä menetelmänä oli ionikromatografia.

Mitattava alkuaine		CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
yksikkö		mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>
Näyte	Syvyysväli (m)							
VE-REKI-2019-2.1	0–100	<0,3	8,5	0,8	<0,1	<0,05	<0,2	107
VE-REKI-2019-3.1	100–150	<0,6	10	0,9	<0,1	<0,05	<0,2	130
VE-REKI-2019-5.1	200–250	<1,2	21	1,5	<0,1	<0,05	<0,2	135
VE-REKI-2019-6.1	250–300	11	280	<6,1	<0,4	<0,2	<0,8	11
VE-REKI-2019-8.1	350–400	19	430	<3,9	<1	<0,5	<2	41
VE-REKI-2019-10.1	450–500	15	450	<1,8	<1	<0,5	<2	40
VE-REKI-2019-12.1	550–600	<2,4	520	<4,1	<1	<0,5	<2	35

Liite 7. Porin Pinomäen kairareiän vedestä mitatut liunneiden aineiden pitoisuudet. Data on saatu Eurofinsin laboratoriosta, jossa kationit analysoitiin ICP-MS ja ICP-OES-menetelmillä ja anionit Ionikromatografisilla menetelmillä.

Mitattava alkuaine		Ag	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	I	Li	Mo	Ni	P	Pb	Rb	Sb	Se
Yksikkö		µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>
Määrittäysraja		0,01	1	0,05	5	0,05	0,05	0,5	0,02	0,02	0,2	0,1	2	0,1	0,02	0,05	20	0,05	0,01	2	0,5
Näyte	Syvyysväli (m)																				
VE-REKI-2019-1.1	ylivuoto	0,01	6,51	0,07	952	68	<0.05	2,25	<0.02	0,09	<0.2	<0.1	15,8	77,1	3,73	0,21	<20	<0.05	1,99	<2	<0.5
VE-REKI-2019-1.1 (2)	ylivuoto	0,01	6,78	0,07	951	68	<0.05	1,9	<0.02	0,09	<0.2	<0.1	15,9	76,2	3,73	0,22	<20	<0.05	1,98	<2	<0.5
VE-REKI-2019-2.1	0–100	0,11	8,77	0,08	983	66	<0.05	0,99	0,04	0,35	0,81	0,83	17,1	92,5	3,13	24,2	<20	0,29	2,07	<2	<0.5
VE-REKI-2019-2.1 (2)	0–100																				
VE-REKI-2019-3.1	100–150	0,02	7,66	0,07	1060	63	<0.05	1,02	<0.02	0,15	<0.2	0,23	19,4	112	3,15	5,34	<20	<0.05	2,67	<2	<0.5
VE-REKI-2019-4.1	150–200	0,01	8,25	0,09	1070	71	<0.05	0,91	0,08	0,16	<0.2	0,14	21,4	127	3,27	28,7	41	0,06	3,12	<2	<0.5
VE-REKI-2019-5.1	200–250	0,02	10,6	0,14	1010	159	<0.05	1,29	0,03	0,15	<0.2	0,23	30,2	275	4,37	1,15	<20	0,06	3,79	<2	<0.5
VE-REKI-2019-6.1	250–300	0,44	30	2,42	436	2470	0,19	21,6	0,02	1,4	0,36	4,83	165	5840	0,29	11,9	153	2,47	18,3	<2	18,3
VE-REKI-2019-7.1	300–350	0,27	50,9	4,24	273	2790	0,43	11,6	<0.02	2,29	0,58	16,1	237	7700	<0.02	18,7	207	4,06	24,2	<2	37,2
VE-REKI-2019-8.1	350–400	0,2	49,6	4,58	266	2790	0,3	5,04	0,04	2,5	0,72	19	231	7780	<0.02	23,6	272	3,83	24,9	<2	36,6
VE-REKI-2019-9.1	400–450	0,2	51,6	4,43	246	2830	0,31	3,09	<0.02	2,58	0,73	21,1	240	8190	<0.02	20,7	245	3,79	25,6	<2	39,2
VE-REKI-2019-10.1	450–500	0,2	55,5	5,05	220	3120	0,1	2,56	<0.02	2,7	0,84	26,5	229	10400	<0.02	26,9	322	4,09	28,5	<2	42,1
VE-REKI-2019-11.1	500–550	0,24	44,9	5,5	196	3410	0,29	2,15	<0.02	2,76	0,76	27,6	297	13000	<0.02	23,7	267	4,17	32,4	<2	44,9
VE-REKI-2019-12.1	550–600	0,15	42,4	5,4	203	3870	0,46	1,65	<0.02	2,59	0,79	20,8	272	14500	<0.02	20,7	216	2,96	35,3	<2	44,2

Liite 7 (jatkuu). Porin Pinomäen kairareiän vedestä mitatut liunneiden aineiden pitoisuudet. Data on saatu Eurofinsin laboratoriosta, jossa kationit analysoitiin ICP-MS ja ICP-OES-menetelmillä ja anionit Ionikromatografisilla menetelmillä.

Mitattava alkuaine		Sr	Th	Tl	U	V	Zn	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si	Br	Cl	F	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	DOC
Yksikkö		µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>
Määrittäysraja		0,1	2	0,01	0,01	0,05	0,2	0,1	0,03	0,01	0,05	0,01	0,2	1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
Näyte	Syvyysväli (m)																				
VE-REKI-2019-1.1	ylivuoto	10300	<2	0,02	0,99	0,22	0,98	313	0,05	1,17	16,3	0,1	665	35	3,23	7,8	1800	0,92	<0,2	100	
VE-REKI-2019-1.1 (2)	ylivuoto	10300	<2	0,02	0,99	0,22	1	311	0,05	1,31	16,4	0,1	669	34,7	3,23	7,8	1800	0,97	<0,2	100	
VE-REKI-2019-2.1	0–100	11100	<2	0,01	0,92	0,22	19,9	337	<0,03	1,37	17,6	0,11	707	37,5	3,23	8,2	1900	0,99	<0,2	110	2
VE-REKI-2019-2.1 (2)	0–100																				1,1
VE-REKI-2019-3.1	100–150	15100	<2	0,01	0,72	0,23	2,73	<0,1	<0,03	1,78	20,3	0,12	841	45	3,2	10	2300	1,1	<0,2	140	0,48
VE-REKI-2019-4.1	150–200	18800	<2	0,02	0,59	0,27	3,37	585	<0,03	2,09	19,5	0,12	950	47,9	3,21	13	2700	1,3	<0,2	140	
VE-REKI-2019-5.1	200–250	34800	<2	0,03	0,42	0,53	1,53	1060	<0,03	2,58	16,6	0,16	1090	46,4	2,98	20	3400	1,6	<0,2	140	
VE-REKI-2019-6.1	250–300	431000	<2	0,24	0,76	6,54	18,6	14600	0,05	15,5	32,5	1,64	4680	15,7	1,52	360	40000	3,6	<0,2	26	5,8
VE-REKI-2019-7.1	300–350	557000	<2	0,26	0,83	11	16,6	19700	0,06	18,3	37,7	2,01	6000	8,73	1,25	540	97000	4,7	<0,2	17	
VE-REKI-2019-8.1	350–400	574000	<2	0,26	0,78	12,4	14,1	19700	0,07	18	38,9	2,08	5990	8,46	1,23	510	59000	4,8	<0,2	16	6,3
VE-REKI-2019-9.1	400–450	576000	<2	0,26	0,79	12,7	15,6	20300	0,07	18,1	39,8	2,14	6130	8,47	1,25	510	57000	4,5	<0,2	16	
VE-REKI-2019-10.1	450–500	601000	<2	0,37	1,04	13,6	13	22400	0,09	19,3	42,6	2,54	6790	8,34	1,23	550	58000	3,5	<0,2	16	3,1
VE-REKI-2019-11.1	500–550	643000	<2	0,37	0,84	14,4	11,6	24600	0,11	20,3	43	2,82	7470	7,47	1,18	630	69000	1,1	<0,2	15	
VE-REKI-2019-12.1	550–600	592000	<2	0,42	0,52	14,1	12,4	23500	0,12	21,4	42,3	3,05	7160	7,25	1,23	630	73000	0,74	<0,2	13	0,57